

Série A N° 299

N° d'ordre

323

# THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ  
(Mention Sciences)

par

**M. Mieczyslaw NAFTALI**

Ingénieur diplômé de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse

**1<sup>re</sup> THÈSE** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION  
DES ALCOOLATES SUR LES DÉRIVÉS  
CARBONYLÉS  $\alpha$  -  $\beta$  DIHALOGÉNÉS

**2<sup>me</sup> THÈSE** — INDICE DE RÉFRACTION DES LIQUIDES  
RÉFRACTION MOLÉCULAIRE

Soutenu(e) le **28 MARS 1935** devant la Commission d'examen

M. H. GAULT . . . . . *Président.*

M<sup>me</sup> P. RAMART-LUCAS }  
M. L. HACKSPILL } *Examineurs*

MULHOUSE  
IMPRIMERIE MULHOUSIENNE  
14, Boulevard du Maréchal Pétain



Série A N° 299

N° d'ordre

323

---

# THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ  
(Mention Sciences)

par

**M. Mieczyslaw NAFTALI**

Ingénieur diplômé de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse

---

**1<sup>re</sup> THÈSE** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION  
DES ALCOOLATES SUR LES DÉRIVÉS  
CARBONYLÉS  $\alpha$  -  $\beta$  DIHALOGÉNÉS

**2<sup>me</sup> THÈSE** — INDICE DE RÉFRACTION DES LIQUIDES  
RÉFRACTION MOLÉCULAIRE

**Soutenues le**

**1935 devant la Commission d'examen**

---

M. H. GAULT . . . . *Président.*

M<sup>me</sup> P. RAMART-LUCAS }  
M. L. HACKSPILL } *Examineurs*

---

MULHOUSE

IMPRIMERIE MULHOUSIENNE

14, Boulevard du Maréchal Pétain

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

*Doyen honoraire* . . . . . M. MOLLIARD.

*Doyen* . . . . . C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

## Professeurs honoraires

H. LE CHATELIER,  
H. LEBESGUE.  
A. FERNBACH.  
A. LEDUC.  
Emile PICARD  
Rémy PERRIER.

Léon BRILLOUIN.  
GOURSAT.  
WALLERANT  
GUILLET.  
PECHARD.  
FREUNDLER.

AUGER.  
BLAISE.  
DANGEARD  
JANET.  
LESPIEAU.  
MARCHIS  
MOUTON

## PROFESSEURS :

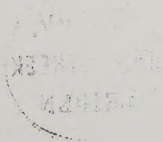
|                           |                                                       |                          |                                                   |
|---------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------|
| G. BERTRAND . . . . . T   | Chimie biologique.                                    | G. BRUHAT . . . . .      | Physique                                          |
| M. CAULLERY . . . . . T   | Zoologie (Évolution des êtres organisés).             | E. DARMOIS. . . . .      | Physique                                          |
| G. URBAIN . . . . . T     | Chimie générale.                                      | A. DEBIERNE . . . . .    | Radioactivité.                                    |
| Emile BOREL . . . . . T   | Calcul des probabilités et Physique mathém.           | A. DUFOUR . . . . . T    | Physique (P. C. B.)                               |
| Jean PERRIN . . . . . T   | Chimie Physique.                                      | L. DUNOYER . . . . .     | Optique appliquée.                                |
| H. ABRAHAM . . . . . T    | Physique.                                             | A. GUILLIERMOND T        | Bothanique (P. C. B.).                            |
| E. CARTAN . . . . . T     | Géométrie supérieure.                                 | M. JAVILLIER . . . . .   | Chimie biologique.                                |
| M. MOLLIARD . . . . . T   | Physiologie végétale.                                 | L. JOLEAUD . . . . .     | Paléontologie.                                    |
| L. LAPICQUE . . . . . T   | Physiologie générale.                                 | ROBERT-LÉVY . . . . .    | Zoologie.                                         |
| E. VESSIOT . . . . . T    | Mécanique analytique et Mécanique Céleste.            | F. PICARD . . . . .      | Zoologie (Evolution des êtres organisés).         |
| A. COTTON . . . . . T     | Physique.                                             | Henri VILLAT. . . . . T  | Mécanique des fluides et applications.            |
| J. DRACH. . . . . T       | Analyse supérieure et Algèbre supérieure.             | Ch. JACOB . . . . . T    | Géologie.                                         |
| Charles FABRY . . . . . T | Enseignement de Physique                              | P. PASCAL . . . . . T    | Chimie minérale                                   |
| Charles PÉREZ . . . . . T | Zoologie.                                             | M. FRÉCHET . . . . . T   | Calcul des Probabilités et Physique mathématique. |
| Léon BERTRAND . . . . . T | Géologie structurale et géologie appliquée.           | E. ESCIAGNON . . . . . T | Astronomie.                                       |
| N*** . . . . . T          | Théories chimiques                                    | Mme RAMART-LUCAS         | Chimie organique                                  |
| P. PORTIER . . . . . T    | Physiologie comparée.                                 | H. BÉGHIN . . . . . T    | Mécanique physique et expérimentale               |
| E. KABAUD . . . . . T     | Biologie expérimentale.                               | FOCH . . . . .           | Mécanique expérimentale des fluides.              |
| M. GUICHARD . . . . .     | Chimie minérale.                                      | PAUTHENIER . . . . .     | Physique (P. C. B.).                              |
| Paul MONTEL . . . . . T   | Théorie des fonctions et théorie des transformations. | De BROGLIE. . . . . T    | Théories physiques.                               |
| P. WINTREBERT . . . . . T | Anatomie et histologie comparées.                     | CHRÉTIEN. . . . .        | Optique appliquée.                                |
| L. BLARINGHEM . . . . . T | Botanique.                                            | P. JOB . . . . .         | Chimie générale.                                  |
| O. DUBOSCO . . . . . T    | Biologie maritime.                                    | LABROUSTE . . . . .      | Physique du Globe.                                |
| G. JULIA . . . . . T      | Application de l'analyse à la Géométrie.              | PRENANT . . . . .        | Zoologie.                                         |
| C. MAUGUIN . . . . . T    | Minéralogie.                                          | VILLEY . . . . .         | Mécanique physique et expérimentale.              |
| A. MICHEL-LÉVY . . . . .  | Pétrographie                                          | BOHN . . . . .           | Zoologie (P. C. B.)                               |
| H. BÉNARD . . . . . T     | Mécanique expérimentale des fluides.                  | COMBES . . . . .         | Botanique                                         |
| A. DENJOY . . . . . T     | Calcul différentiel et calcul Intégral.               | GARNIER . . . . .        | Calcul différentiel.                              |
| L. LUTAUD . . . . . T     | Géographie physique et géologie dynamique.            | PÉRÉS . . . . .          | Mécanique des fluides.                            |
| Eugène BLOCH . . . . . T  | Physique théorique et physique céleste.               | HACKSPILL . . . . .      | Chimie (P. C. B.).                                |
|                           |                                                       | LAUGIER . . . . .        | Physiologie générale.                             |
|                           |                                                       | TOUSSAINT . . . . .      | Technique Aéronautique.                           |
|                           |                                                       | M. CURIE. . . . .        | Physique (P. C. B.)                               |
|                           |                                                       | G. RIBAUD . . . . . T    | Hautes températures.                              |
|                           |                                                       | CHAZY. . . . . T         | Mécanique rationnelle.                            |
|                           |                                                       | GAULT . . . . .          | Chimie (P. C. B.)                                 |
|                           |                                                       | CROZE . . . . .          | Physique.                                         |
|                           |                                                       | DUPONT . . . . .         | Chimie (P. C. B.)                                 |
|                           |                                                       | LANQUINE. . . . .        | Géologie.                                         |
|                           |                                                       | VALIRON . . . . .        | Mathématiques Générales                           |

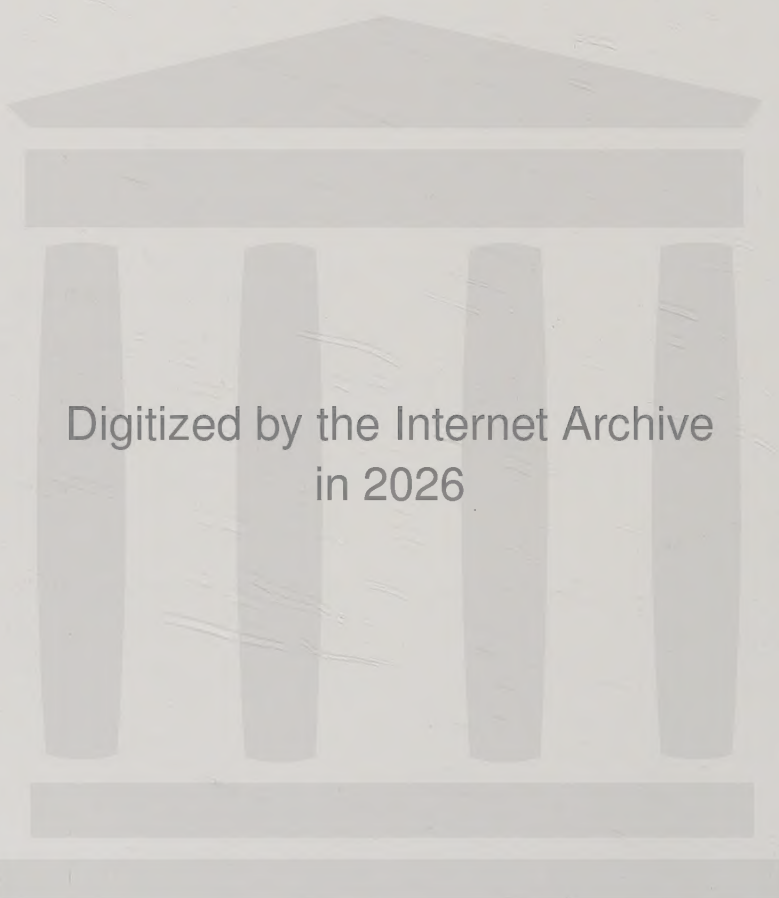
*Secrétaire* . . . . . A. PACAUD

*Secrétaire honoraire* . . . . . D. TOMBECK



A MES PARENTS





Digitized by the Internet Archive  
in 2026

## AVANT-PROPOS

---

Le présent travail a été effectué à l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse sous la direction de Monsieur le Professeur Jean Lichtenberger de 1932 à 1934.

Je remercie à cette place Monsieur Lichtenberger de sa bienveillante attention et des conseils éclairés qu'il a bien voulu me donner durant tout mon travail.

Je remercie également Monsieur le Professeur Battegay, Directeur de l'Ecole, ainsi que les autres Professeurs du profit que j'ai pu tirer de leur enseignement,



# Contribution à l'Étude de l'action des alcoolates sur les dérivés carbonylés $\alpha$ - $\beta$ - dihalogénés

---

## INTRODUCTION

---

On sait de longue date que l'action des alcoolates alcalins sur un aldéhyde ou sur une cétone monohalogénés (ou sur leurs acétals) conduit aisément à l'éther correspondant, ou dérivé mono-alcoxy-carbonylé; cette réaction a été surtout mise à profit pour l'obtention de dérivés  $\alpha$ -alcoxy-carbonylés.

Etant donné la facilité d'obtention de certains aldéhydes et cétones  $\alpha$ - $\beta$ -dihalogénés, nous avons songé à appliquer la réaction en question à l'obtention d'aldéhydes ou de cétones comportant deux fonctions éthers, soit donc de dérivés dialcoxy-carbonylés.

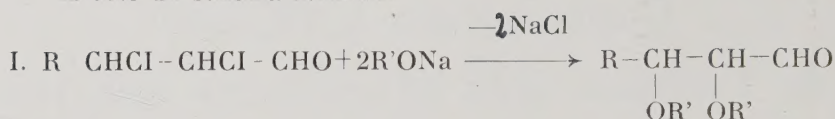
Deux constatations faites dans la littérature nous ont incité à nous engager dans cette voie:

D'une part, en l'absence de tout autre groupement fonctionnel, la création de diéthers à partir de dérivés dihalogénés est une réaction relativement peu connue. D'autre part, les rares applications de l'action des alcoolates aux acides ou cétones  $\alpha$ - $\beta$ -dihalogénés qui ont été décrites, n'ont pas conduit aux diéthers correspondants, mais, selon les cas, à dérivés halogénés non saturés, aux monoéthers non saturés ou à des dérivés acétyléniques ou diéthyléniques.

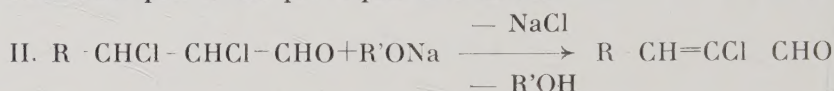
Il était donc intéressant d'examiner le comportement des aldéhydes  $\alpha$ - $\beta$ -dihalogénés, et d'y adjoindre celui de quelques cétones du même type.

A une exception près, nous avons donc pris comme point de départ, les dérivés carbonylés  $\alpha$ - $\beta$ -non-saturés, que les réactions de crotonisation donnent aisément, et nous avons constaté en effet que, dans les dérivés dihalogénés résultants, la présence des deux atomes d'halogène en  $\alpha$ - $\beta$  compliquait sérieusement la réaction.

A côté du schéma attendu :



l'alcoolate peut aussi provoquer la réaction



et celle-ci est parfois prépondérante. Les cas d'apparition, par élimination de deux molécules d'hydracide, d'une triple liaison, ou de deux doubles liaisons, paraissent moins courants.

Nous avons recherché les cas dans lesquels la réaction I. prédominait suffisamment pour nous conduire au but poursuivi, et ceux, au contraire, où la prééminence des réactions secondaires nous ôtait tout espoir d'y parvenir.

Nous avons constaté, pour les diverses substances examinées, que les conditions réactionnelles étaient de minime importance dans cette différenciation et que la longueur de la chaîne carbonée, la position des substituants, et le fait pour le groupe carbonyle d'être libre ou acétalisé, constituaient les facteurs déterminants.

Par ailleurs, l'état actuel de chimie des corps odorants rendait souhaitable la connaissance des dialcoxy-aldéhydes et des dialcoxy-cétones.

Lorsqu'on suit, sur ces dernières années, le développement de ce domaine, on est en effet frappé de voir la place de plus en plus importante qu'y prennent les aldéhydes et les cétones; les exemples les plus probants en sont l'aldéhyde amyl-cinnamique et les cétones cycliques à odeur de muse.

A côté des créations nouvelles, les chercheurs ont toujours eu tendance, à modifier la nature de l'odeur due à un groupe osmophore donné, par introduction, dans la même molécule, d'un autre osmophore. Le groupe éther-oxyde est l'un de ceux-ci; mais si un usage assez grand en a été fait en série aromatique (oxyde de phényle et ses homologues) ou en série aliphato aromatique (Néroline, éther isoamylique et isobutylique de l'alcool benzylique), on en trouve par contre peu d'applications en série aliphatique.

On sait cependant qu'en accolant un groupement éther-oxyde à un groupement carbonyle, l'odeur devient plus intéressante et que la variation apportée par cette accumulation d'osmophores est surtout marquée en série aliphatique: on constate en effet que

l'odeur aldéhydique grasse y coexiste à côté de l'odeur de l'alcool correspondant à l'éther et vient la modifier heureusement; en série aromatique l'odeur, bien que forte, reste plus monotone.

Les données les plus précises en ce sens sont dues à Sabetay et ses collaborateurs, qui ont précisément étudié les aldéhydes et les cétones comportant par ailleurs une seule fonction éther-oxyde et préconisé leur emploi; à ce sujet, Sabetay a exprimé l'opinion que l'effet odorant intéressant est dû au pont d'oxygène — O — qui joue le rôle de «tampon odorant» entre le reste alcoyle et le groupe aldéhyde; il en donne un exemple frappant: avec la laurinyli-oxyacétaldéhyde  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHO}$  qui a une odeur grasse et tenace, et l'aldéhyde myristique  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ , qui est presque inodore.

Nous nous sommes donc demandé si par introduction de deux groupes éthers au voisinage du groupe carbonyle, il n'était pas possible de modifier heureusement, ou d'augmenter encore l'effet odorant, sans trop abaisser la volatilité, condition primordiale de l'action olfactive, et nous avons vu là une nouvelle justification à nos recherches.

Le plan de notre travail est donc le suivant:

Après un court historique, nous avons divisé la partie théorique en deux parties:

Dans une première partie, nous avons exposé la préparation des dérivés carbonylés non saturés de départ, leur transformation en dérivés carbonylés dihalogénés ou en leurs acétals. Nous avons ensuite décrit les résultats de l'action des alcoolates sur les dérivés dihalogénés précités, et cherché à préciser l'influence de la structure des produits de départ sur l'orientation prise par la réaction, en comparaison avec les données de la littérature.

Dans une deuxième partie, nous avons décrit les propriétés des dialcoxy-aldéhydes obtenus dans certains cas, et précisé leurs aptitudes osmophores, qui d'ailleurs n'ont pas donné ce que nous en attendions.

Dans la partie pratique enfin, les divers dérivés obtenus ont été à chaque fois groupés autour du dérivé carbonylé de départ.

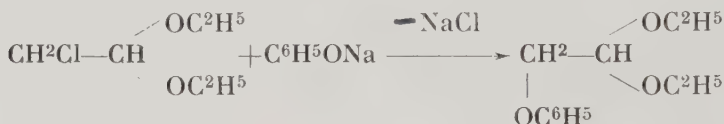
## HISTORIQUE

---

On connaît depuis longtemps les mono-alcoxy-aldéhydes. Pinner (1) a obtenu le premier en 1872 l' $\alpha$  éthoxyacétal :

$$\text{CH}^2 \begin{array}{l} \diagup \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \diagdown \text{OC}^2\text{H}^5 \end{array} \text{CH} \quad , \text{ en chauffant le bromacétal avec } \begin{array}{l} \text{l'alcool} \\ \text{de} \end{array}$$
 sodium concentré à 160°.

Autenrieth (2) a obtenu un alcoxy-acétal aromatique, en chauffant pendant 2 jours à 160° en solution alcoolique, le phénale de soude et le monochloracétal; mais il n'est pas arrivé à le saponifier.

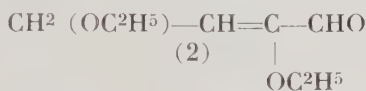


Par la suite Pommeranz (3) a saponifié ce même acétal avec obtention de l'hydrate d'aldéhyde correspondant, qui, distillé sous vide, conduit à l'aldéhyde libre. Hesse (4) et Stoermer (5) ont préparé les dérivés correspondants du  $\beta$ -naphtol et des trois crésols, en chauffant le chloracétal avec ces phénols, en présence d'éthylate de sodium. Leuchs et Geiger (6) et Späth (7) ont obtenu l' $\alpha$  éthoxy-acétal par action d'éthylate de sodium sur le chlor- ou bromacétal. C'est Sabetay qui, le premier, a appliqué cette réaction d'une façon régulière à l'obtention de dérivés alcoxy-carbonylés aliphatiques et arylaliphatiques. Ayant préparé tout d'abord une série d'alcoxy-cétones (8), il a passé ensuite à l'étude des alcoxy-aldéhydes (9). Sa technique de travail est la suivante: il chauffe pendant quelques heures à 160°—180°, à la pression ordinaire, un mélange de chlor-acétal, d'alcool aliphatique, arylaliphatique ou de phénol, et de

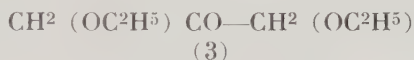
- (1) Pinner, Ber., 1872, t. 5, p. 150.
- (2) Autenrieth, Ber., 1891, t. 24, p. 162.
- (3) Pommeranz, Monatshefte, 1894, t. 15, p. 741.
- (4) Hesse, Ber., 1897, t. 30, p. 1438.
- (5) Stoermer, Ann., 1900, t. 312, p. 277.
- (6) Leuchs et Geiger, Ber., 1906, t. 39, p. 2645.
- (7) Späth, Monatshefte, 1915, t. 36, p. 4.
- (8) Sabetay, Bull. Soc. Chim., 1929, (IV), t. 45, p. 534.
- (9) Sabetay, Bull. Soc. Chim., 1929, (IV), t. 45, p. 1161.

potasse, en présence de cuivre porphyrisé agissant comme catalyseur. L'alcool et la potasse peuvent aussi être remplacés par l'alcoolate préalablement préparé. Puis, il coule dans l'eau, et purifie par distillation fractionnée l'alcoxy-acétal qui s'en est séparé. L'hydrolyse de l'acétal est effectuée par l'acide sulfurique (2,5—30%), ou par l'acide sulfurique additionné d'un excès d'acide acétique. Comme aldéhyde de départ, Sabetay a toujours employé le monochloracétaldéhyde (sous forme de son acétal), et il l'a fait réagir sur les alcools les plus variés; ses travaux ont été poursuivis avec divers collaborateurs (1).

Si les mono-alcoxy-aldéhydes et -cétones ont été assez bien étudiés, nous avons été frappés de constater, combien les données concernant les dérivés dialcoxy-carbonylés sont rares. Nous avons juste trouvé dans la littérature mention d'un diéthoxy-aldéhyde non saturé de formule



et d'une diméthoxy-acétone, dérivant de la dioxy-acétone



obtenus l'un et l'autre par des voies assez compliquées. On connaît par contre très bien, de nombreux poly-alcoxy-aldéhydes: ce sont les dérivés provenant de l'alcoylation et en particulier de la méthylation des sucres, désignés sous le terme général de sucres méthylés, et dont les types les plus représentatifs sont les tri- et tétraméthylglucose, et le tétraméthyl-méthylglucoside. Ces substances ont joué et jouent encore un rôle de premier plan dans la détermination de la structure des mono- et des poly-saccharides; il est vrai qu'ils sont de nature un peu particulière, le groupe carbonyle ne s'y trouvant pas sous sa forme normale, mais sous une forme cyclo-semi-acétalique  $\delta$  ou  $\gamma$ .

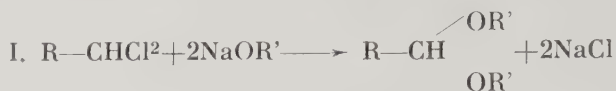
D'ailleurs, d'une façon toute générale, et en l'absence de la fonction carbonyle, la formation de diéthers a été relativement peu étudiée. Si on laisse de côté, en tant que cas particulier,

(1) Sabetay et Mira, C. R., 1932, t. 194, p. 617; Palfray, Sabetay et Rotbart, C. R., 1933, t. 196, p. 1508; Rotbart, C. R., 1933, t. 196, p. 2013; Rotbart, Ann. de Chimie, 1934, [11], t. 1, p. 439.

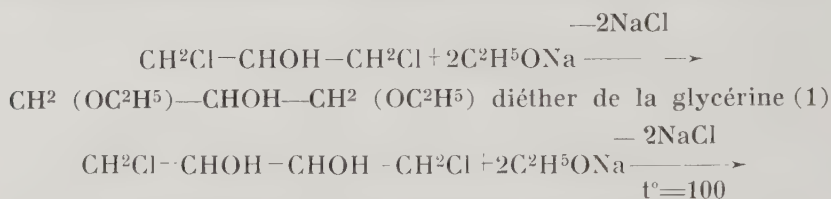
(2) Fried, Monatshefte, 1906, t. 27, 1256.

(3) Grimaux et Lefèvre, Bull. Soc. Chim., 1889, (3), t. 1, p. 12; Erlenbach, Ann. chem. 1892, t. 269, p. 30; Gintl, Monatshefte, 1894, t. 15, p. 806; Darzens et Meyer, C. R., 1934, t. 198, p. 478.

l'action des alcoolates sur les dérivés dihalogénés où les atomes de chlore se trouvent portés par le même carbone,



assez souvent mise à profit pour préparer les acétals, en série aromatique, on ne rencontre que quelques exemples de création par une réaction analogue de diéthers en position  $\beta$  ou  $\gamma$ : tels que:



$\text{CH}_2(\text{OC}^2\text{H}_5)-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2(\text{OC}^2\text{H}_5)$   
diéther de l'érythritol (2) et nous n'avons pas rencontré de cas où la réaction ait été pratiquée sur deux halogènes en  $\alpha$ - $\beta$ .

1) Reboul, Ann. Suppl., 1861, t. 1, p. 238.

2) Henninger, Ann. de Chimie, 1886, (6), t. 7, p. 230.

## PARTIE THÉORIQUE

---

### PREMIÈRE PARTIE

#### Préparation des dérivés dialcoxy-carbonylés.

---

La préparation des dérivés dialcoxy-carbonylés qui font l'objet du présent travail, selon le processus énoncé à l'introduction, comporte trois opérations bien différenciées :

Chapitre I. — Obtention des dérivés carbonylés non saturés.

Chapitre II. — Addition d'halogènes à la double liaison de ces dérivés, et éventuellement, transformation en dihalogéno-acétals.

Chapitre III. — Action des alcalis alcooliques sur les dérivés dihalogénés, en position voisine, ainsi obtenus.

Nous examinerons successivement ces trois stades.

---

## CHAPITRE I.

### Préparation des dérivés carbonylés non saturés

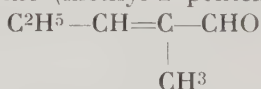
A l'exception du citronellal, nous n'avons examiné que des dérivés  $\alpha$ - $\beta$  non saturés obtenus par crotonisation. Les aldéhydes non-saturés mis en jeu ont été les suivants:

acroléïne (propenal)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$

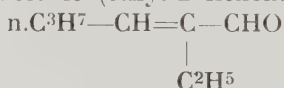
crotonaldéhyde (butenal-2-1)  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$

aldéhyde tiglique (méthyl-2 butenal-2-1)  $\text{CH}_3-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CHO}$

$\alpha$ -méthyl  $\beta$ -éthylacroléïne (méthyl-2 pentenal-2-1)



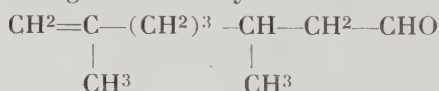
$\alpha$ -éthyl  $\beta$ -n. propylacroléïne (éthyl-2 hexenal-2-1)



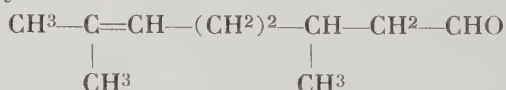
aldéhyde cinnamique (phényl-3 propenal-2-1)



citronellal — mélange de diméthyl-3-7 octenal-7-1



et de diméthyl-3-7 octenal-6-1



Nous avons utilisé habituellement les produits commerciaux, soumis, si nécessaire, à une purification par redistillation: l'aldéhyde tiglique et l' $\alpha$ -méthyl  $\beta$ -éthyl acroléïne ont été préparés par nous, le premier par crotonisation de l'acétaldéhyde et du propionaldéhyde, le second par crotonisation du propionaldéhyde sur lui-même (voir partie expérimentale).

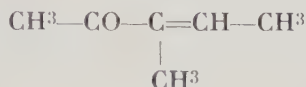
Les cétones mises en jeu ont été les suivantes:  
 méthyl-vinylcétone (butènone-3-2)



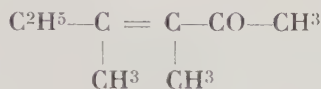
Oxyde de mésityle (méthyl-4 pentènone-3-2)



Méthyl-3 pentènone-3-2



Diméthyl-3-4 hexènone-3-2



A l'exception de l'oxyde de mésityle (produit commercial), nous avons utilisé les produits préparés par nous: la méthyl-vinylcétone résultant de la crotonisation du formaldéhyde et de l'acétone, la méthyl-3 pentènone-3-2 résultant de la crotonisation de l'acétaldéhyde et de la méthyléthylcétone et la diméthyl-3-4 hexènone-3-2 résultant de la crotonisation de la méthyléthylcétone sur elle-même.

Nous avons ainsi une gamme de substances d'un accès relativement aisé et représentant sensiblement pour ces dérivés, les différents types de structures possibles et intéressants à examiner.

## CHAPITRE II.

### **Addition d'halogènes à la double liaison des dérivés carbonylés non saturés et transformation éventuelle en dihalogéno-acétals**

---

La fixation d'halogène sur la double liaison pose tout d'abord la question du choix de l'halogène, qui peut intervenir dans l'allure de la réaction ultérieure vis-à-vis de l'alcali alcoolique. On sait que les iodures d'alcoyle réagissent plus facilement avec l'alcoolate, que les bromures, et à fortiori que les chlorures.

Dans nos essais, les dérivés diiodés n'entrent pas en ligne de compte, vu leur accès difficile, mais nous avons employé des dérivés dichlorés parce qu'ils sont plus stables à la conservation que les dérivés dibromés; ceux-ci, ont une tendance marquée à perdre de l'acide bromhydrique, élimination qui s'accompagne d'une résinification, due sans aucun doute à la polymérisation spontanée du dérivé monohalogéné non saturé obtenu. C'est ainsi qu'on peut, à titre d'exemple rappeler la différence de stabilité qui existe entre les dérivés dibromés et dichlorés du crotonaldéhyde: le crotonaldéhyde dichloré est parfaitement distillable sous le vide de la trompe à eau; le crotonaldéhyde dibromé est signalé par Viguier (1) comme se décomposant à la distillation sous vide et par Claissen (2) comme pouvant être distillé sous 14 mm., mais en donnant des queues de distillation spontanément décomposables. De même, on sait que l'oxyde de mésityle dichloré est plus stable que le composé bromé correspondant.

Nos essais nous ont permis de constater un cas frappant de cette différence de stabilité: le dérivé dibromé d'addition de l' $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -n. propylacroléine, dont l'existence ne peut être mise en doute en raison de l'addition quantitative du brome sur la double liaison de l'aldéhyde non saturé, n'a en aucune façon pu être séparé à l'état libre; il suffit de concentrer sa solution étherée

---

1) Viguier, C. R., 1909, t. 149, p. 403.

2) Claissen, Ber., 1911, t. 44, p. 1164.

sous vide (à froid), pour avoir une décomposition spontanée, avec départ d'acide bromhydrique et résinification. Le dérivé dichloré par contre, est parfaitement distillable sous vide et se conserve indéfiniment en flacon brun; à la longue, on a une légère coloration, due à une décomposition de minimes fractions de la substance. Mais, par une redistillation, la presque totalité du liquide peut être régénéré à l'état pur.

Dans les lignes qui suivent, nous désignerons par convention les dérivés dihalogénés par un nom rappelant toujours l'aldéhyde ou la cétone de départ, par exemple: le composé obtenu par chloruration de l'acroléine  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CHO}$ , sera dénommé «dichlor-acroléine», bien qu'en réalité ce soit le dichlor-2-3 propanal et le corps  $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CHO}$  sera dénommé «dichlorcrotonaldéhyde», bien qu'en réalité ce soit le dichlor-2-3 butanal. Cette convention nous a paru apporter plus de clarté que l'emploi de la désignation strictement conforme à la nomenclature moderne.

La dichloruration des aldéhydes  $\alpha\beta$  non saturés se fait habituellement par action directe de chlore sur l'aldéhyde, en milieu de tétrachlorure de carbone ou de chloroforme, et en refroidissant extérieurement; c'est par cette voie que nous avons obtenu tous nos dérivés chlorés, dont quelques uns seulement étaient connus. Nous avons constaté toutefois, qu'à partir de l' $\alpha$ -méthyl  $\beta$ -éthyl acroléine, la présence de solvant n'était plus nécessaire; ces aldéhydes sont suffisamment stables vis-à-vis du chlore, pour qu'on obtienne sensiblement le même rendement, en opérant avec ou sans solvant.

Pour les aldéhydes aliphatiques, nous n'avons jamais constaté, au cours de la chloruration, ou à la conservation, de formation de quantités, même minimes, de dérivé monochloré non saturé, résultant d'une perte d'hydracide sur le dérivé dichloré.

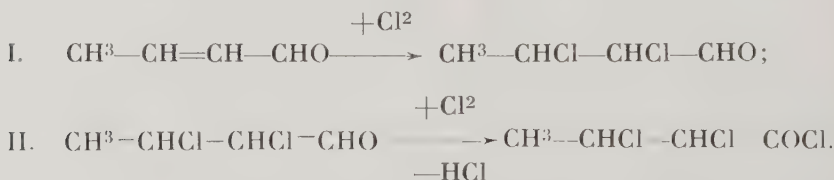
Il ne paraît pas en être de même pour les aldéhydes aromatiques: le seul terme préparé par nous, l'aldéhyde cinnamique dichloré, perd spontanément une partie de son acide chlorhydrique. Le cas du citronellal dichloré, qui n'est pas un dérivé  $\alpha\beta$ , doit être mis à part; il n'a en effet aucune stabilité et se résinifie rapidement.

Nous avons constaté aussi que la stabilité des aldéhydes  $\alpha\beta$  dichlorés augmentait en s'élevant dans la série étudiée par nous, c'est ainsi que le dichlor  $\alpha$ -éthyl  $\beta$  n. propyl acroléine comparé

aux termes inférieurs, possède une solidité très grande vis-à-vis des agents de déchlorhydratation faibles. Alors que, par action de l'eau, le dichlorcrotonaldéhyde donne facilement le dérivé monochloré correspondant, le dichlor  $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -n. propyl acroléine agité à plusieurs reprises avec de l'eau pure ou même carbonatée, et lavé enfin avec une solution aqueuse de potasse, ne subit aucune altération.

Nous pouvons aussi signaler ici que, sans doute pour des raisons d'empêchement stérique que nous développerons plus loin, le groupe aldéhydique du dichlor  $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -n. propyl acroléine paraît masqué à ses réactifs courants: les réactions colorées de Schiff, de Fehling et de Tollens ont quelque peine à apparaître, et il n'a pas été possible de préparer d'oximes ni d'hydrazones d'aucune sorte.

Zeisel (1) a constaté qu'en chlorant le crotonaldéhyde, on obtenait, en un premier stade à basse température, et à l'obscurité, le dérivé dichloré, mais qu'en continuant l'opération à la lumière et sans refroidissement extérieur (en chauffant même vers la fin), on obtenait dans un second stade, le chlorure d'acide correspondant, suivant les deux réactions successives

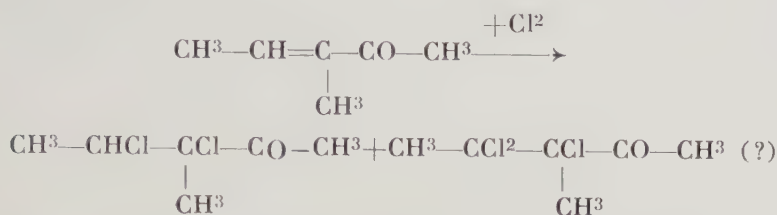


Pour souligner encore la différence de stabilité des dérivés dichlorés du crotonaldéhyde et de ses homologues supérieurs, nous avons essayé la même réaction avec l' $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -n. propyl acroléine en l'absence de solvant. Nous avons constaté un fort échauffement de la masse; la température monte même jusqu'à 90°, mais il ne s'est jamais formé traces d'un chlorure d'acide. Tout au plus la résinification est-elle un peu plus accentuée, ce qui diminue légèrement le rendement en aldéhyde dichloré.

Nous signalerons enfin ici, que dans aucun cas, la chloruration des aldéhydes non saturés, ne nous a conduit à des produits de substitution, même en employant un grand excès de chlore. Dans le cas des cétones, les choses sont plus compliquées; les dérivés dichlorés sont en général moins stables que ceux des aldéhydes et les rendements de préparation sont moins bons;

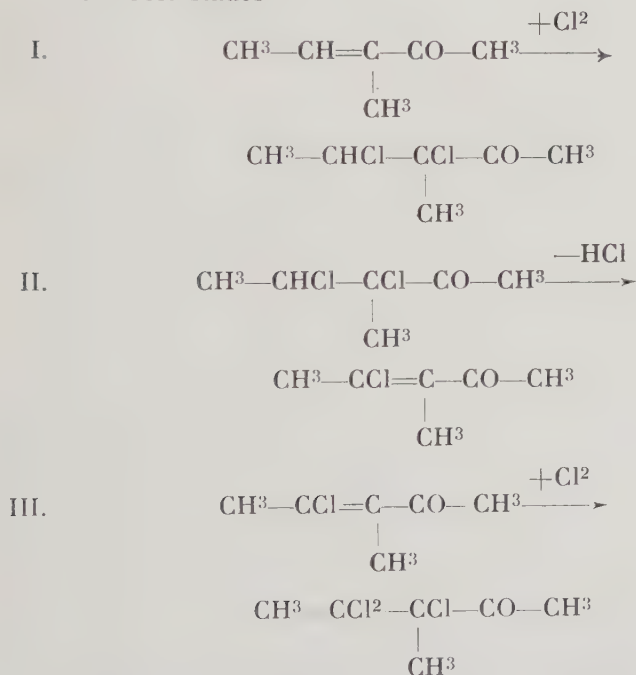
1) Zeisel, Monatshefte, 1886, t. 7, p. 360.

plusieurs d'entre eux se décomposent à la distillation sous vide. A côté du dérivé dichloré, nous avons obtenu un dérivé trichloré, dans le cas de la méthyl-3 penténone-3-2, on a, sans doute, la réaction:



le dégagement d'acide chlorhydrique est en effet notoire.

Il est possible toutefois, que le troisième atome de chlore ne soit pas entré en substitution, mais qu'il y ait eu un départ spontané d'acide chlorhydrique à partir du dérivé dichloré, puis une nouvelle chloruration de la double liaison; l'action se ferait donc en trois stades



Dans tous les cas, les dichloro-cétones se conservent beaucoup moins bien, que les dichlor-aldéhydes et, se résinifient, à la conservation, plus facilement qu'eux.

Désirant aussi faire entrer en réaction les acétals des aldéhydes, nous avons toujours pratiqué l'acétalisation après la fixation de chlore. Nous avons constaté que les dichlor-aldéhydes,

se transforment au mieux en diméthylacétals par un chauffage de quelques heures avec de l'alcool méthylique renfermant 1% d'acide chlorhydrique tandis que, pour obtenir les diéthylacétals, il est préférable de faire agir l'orthoformiate d'éthyle en milieu alcoolique, en présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique aqueux comme catalyseur sur les dichloraldéhydes. Le dichloracroléine fait exception, il donne déjà le diméthylacétal par un chauffage prolongé avec l'alcool méthylique seul.

RESUME. — Nous résumerons en quelques mots les constatations faites à ce chapitre, qui ne sont, bien entendu, valables que pour la série des dérivés carbonylés examinés par nous.

1° Les aldéhydes aliphatiques  $\alpha$ - $\beta$ -dichlorés se forment par la fixation de l'halogène sur la double liaison des aldéhydes  $\alpha$ - $\beta$ -non saturées, et en milieu solvant inerte; elles sont stables, et de stabilité croissante dans la série. La chloruration peut aussi se faire sans solvant à partir de l' $\alpha$ -méthyl  $\beta$ -éthylacroléine. Nous n'avons jamais observé la formation de dérivé monochloré non saturé, par perte spontanée d'acide chlorhydrique, ni de produits de substitutions même par emploi d'excès de chlore.

Le dichlor  $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -n. propyl acroléine est le plus stable de tous, vis-à-vis des agents de déchlorhydratations faibles; par chloruration plus poussée, et contrairement au dichlor-acroléine, il ne donne pas de chlorure d'acide dichloré. Le groupe aldéhyde y apparaît comme particulièrement inerte: nous n'avons pu préparer: ni oxime ni hydrazones; les réactifs de Schiff, Tollens, Fehling, ne révèlent la présence du groupe aldéhyde que très lentement.

Les aldéhydes aliphatique  $\alpha$ - $\beta$ -dibromés déjà décrits dans certains cas, sont moins stables que les dérivés dichlorés correspondants; en particulier le dibrom  $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -n. propyl acroléine, bien que se formant dans les conditions précitées, est extrêmement instable et n'a pu être isolé à l'état de pureté.

2° Dans les conditions précitées, l'aldéhyde cinnamique et le citronellal donnent des dérivés dichlorés peu stables qui perdent de l'acide chlorhydrique, le premier en donnant le dérivé monochloré non saturé et le second en se résinifiant.

3° Les dérivés  $\alpha$ - $\beta$ -dichlorés des cétones aliphatiques sont moins stables que ceux des aldéhydes aliphatiques, mais peuvent être néanmoins isolés et manipulés; leur formation s'accompagne parfois de l'apparition de produits de substitution (dérivé trichloré de la méthyl-3, pentènone-3-2).

4° L'acétalisation a toujours été pratiquée après chloruration et les conditions optima de préparation des acétals ont été précisées.

## CHAPITRE III.

### Action des alcalis alcooliques sur les dérivés dihalogénés

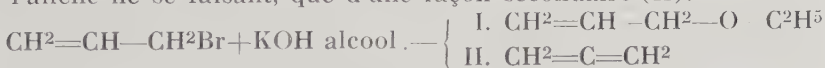
**Généralités.** — L'un des modes d'obtention les plus généraux et les plus anciens des éthers-oxydes, est celui découvert par Williamson en 1851; et qui consiste à faire agir, sur un halogénure d'alcoyle, un alcoolate alcalin (1). Nous rappellerons à ce sujet quelques données classiques: Lorsqu'on met en jeu un dérivé monohalogéné, la réaction se fait selon le schéma simple:



On sait, d'autre part, que l'action de la potasse alcoolique sur un dérivé monohalogéné conduit au carbure non saturé selon



et que de faibles quantités de l'éther-oxyde correspondant à l'alcool présent:  $\text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-R}'$  s'y forment aussi; dans certains cas, cette réaction secondaire devient prédominante; c'est ainsi que le bromure d'heptyle donne, avec la potasse alcoolique surtout l'éther (2), et qu'avec le bromure d'allyle (3), on a formation en quantité prépondérante de l'oxyde d'allyle et d'éthyle (I), l'allène ne se faisant, que d'une façon secondaire (II).



Lorsqu'on désire provoquer la formation d'une double liaison on emploie de préférence la potasse méthyl-alcoolique, car elle donne moins lieu à réactions secondaires, que l'éthyl-alcoolique, l'apparition de la double liaison est aussi prépondérante dans le cas des dérivés halogénés à longue chaîne, et surtout pour les dérivés halogénés, renfermant des radicaux tertiaires.

1) Williamson, Ann., 1851, t. 77, p. 37.

2) Welt, Ber., 1897, t. 30, p. 1495.

3) Vaubel, Ber., 1891, t. 24, p. 1685.

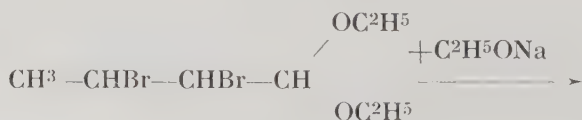
Lorsqu'on met en jeu des dérivés dihalogénés, les choses se compliquent: on peut avoir en effet départ de deux molécules d'hydracide, avec formation d'une triple, ou de deux doubles liaisons, ou départ d'une molécule d'hydracide avec formation d'un dérivé monohalogéné non saturé, ou enfin la réaction de double décomposition, qui formera le diéther.

On peut donc dire en résumé que les deux réactifs, la potasse alcoolique, et l'alcoolate en solution dans un excès d'alcool correspondant, ont à peu près la même action.

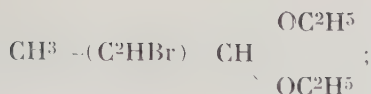
C'est principalement la nature du dérivé halogéné, qui oriente la réaction dans un sens ou dans l'autre; le réactif peut seulement influencer faiblement le rendement. Il nous a semblé toutefois, que l'alcoolate était plus favorable à la formation de l'éther, que la potasse alcoolique; nous avons fait par exemple réagir sur la dichlor  $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -n, propyl acroléine, dans des conditions identiques, le méthylate de sodium et la potasse dissoute dans l'alcool méthylique. Dans le cas de l'alcoolate, le rendement en diéther a été légèrement supérieur.

**Considérations sur le mode de départ de l'hydracide.** — La perte d'hydracide pouvant donc toujours accompagner la formation d'un diéther, nous avons recherché dans la littérature de quelle façon se faisait cette élimination dans le cas des aldéhydes  $\alpha$ - $\beta$  dihalogénés, puisque c'est elle que nous désirions étudier.

Dans tous les exemples rencontrés, l'action de l'eau ou des alcalis sur les aldéhydes  $\alpha$ - $\beta$  dihalogénés, conduit au dérivé monohalogéné non saturé, ou, plus rarement, au dérivé acétylénique. La potasse alcoolique ou les alcoolates, n'ont en général pas été mis en réaction avec les aldéhydes, étant donné la trop faible stabilité de ces derniers; mais on les a fait réagir sur les acétals, et surtout en vue d'obtention d'une triple liaison. Toutefois Viguier (1) différencie nettement le premier stade de la réaction, départ d'une seule molécule de l'hydracide dans l'effet d'un atome de sodium, dissout dans un excès d'alcool éthylique sur le diéthyl-acétal du dibrom crotonaldéhyde

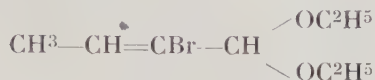


1) Viguier, C. R. 1909, t. 149, p. 404.

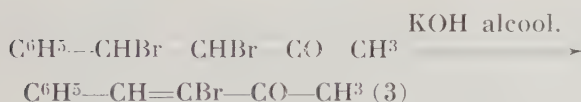
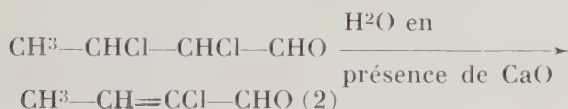


et le second stade, perte d'une deuxième molécule d'hydracide sous l'effet de la potasse alcoolique ou anhydre à 100°.

Dans un travail ultérieur, Viguier (1) montre, par oxydation de l'aldéhyde non saturé résultant du premier stade en acide  $\alpha$  bromcrotonique, que le brome restant est placé en  $\alpha$  et que la substance obtenue est bien:



Après lui et en employant les agents les plus divers d'enlèvement d'hydracide, de nombreux auteurs ont constaté que, dans des cas semblables, c'était bien toujours l'halogène en  $\alpha$  qui restait fixé et ceci, que la fonction voisine soit un groupement aldéhyde ou acétal, cétone, ou acide. Par exemple:



Le fait donc, est assez général; son explication doit être cherchée dans la différence d'activité de l'atome d'hydrogène en  $\alpha$  ou  $\beta$ , par rapport aux groupes fonctionnels précités; on sait que l'hydrogène voisin est de beaucoup le plus actif, et c'est lui, qui s'élimine sous forme d'hydracide sous l'action d'agents appropriés.

Quant à l'atome d'halogène en  $\alpha$ , il ne semble pas être influencé de façon notable par les groupements fonctionnels en question, et il ne paraît pas jouer de rôle dans la réaction de départ de l'hydracide. En effet, s'il subissait une activation, même plus faible

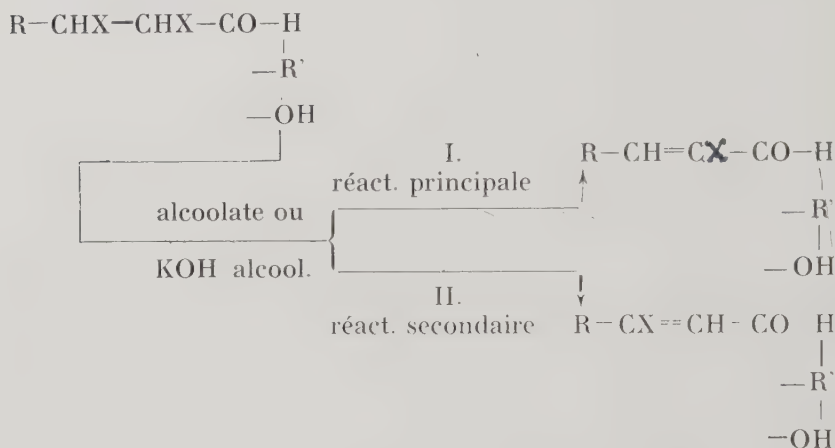
1) Viguier, C. R., 1910, t. 150, p. 1431.

2) Chemische Fabriken vorm. Weiler -ter Meer, 1922, D. R. P. 351.137.

3) Ruhemann et Watson, J. Chem. Soc. Lond., 1904, t. 85, p. 464.

4) Wagner et Tollens, Ann., 1879, t. 171, p. 341.

que celle de l'hydrogène porté par le même carbone, on devrait trouver, dans les produits de réaction, au moins des traces de dérivé halogéné non saturé, en provenance d'une réaction secondaire, suivant le schéma :



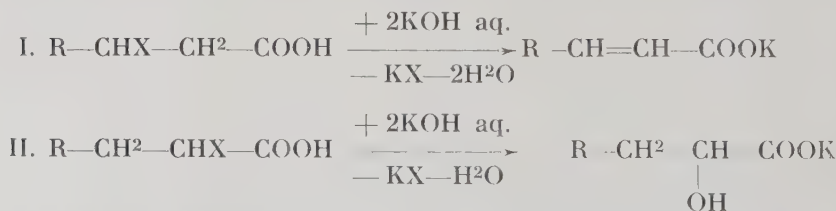
Or, cette réaction secondaire n'a jamais été signalée.

Il apparaît donc, que les groupements considérés comme

électro-négatifs, tels que  $\begin{array}{c} \text{H} \backslash \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} \text{HO} \backslash \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ , n'ac-

tivent que l'atome d'hydrogène porté par le même carbone voisin, et sont sans influence marquée sur l'halogène fixé à ce même carbone. Prévost et Kirmann dans leur «Essai d'une théorie ionique des réactions organiques» qualifient de tels groupements de «résonateurs positifs», et les définissent ainsi : «groupements, qui ne mobilisent que l'hydrogène en  $\alpha$ », en les distinguant de groupements «résonateurs amphotères», qui «mobilisent en  $\alpha$ , à la fois l'hydrogène et le brome» (1) tels que  $\text{C}^6\text{H}^5-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $\text{CH}\equiv\text{C}-$  etc. Cette non-activation de l'halogène est donc bien en accord avec les considérations précédentes.

Un exemple frappant de l'activation de l'hydrogène en  $\alpha$  par un groupement électro-négatif, est donné par la réaction très générale de la potasse aqueuse sur les acides halogénés : Alors que les acides  $\beta$ -halogénés donnent facilement des acides non saturés, (I), les acides  $\alpha$ -halogénés conduisent aux oxyacides (II) :



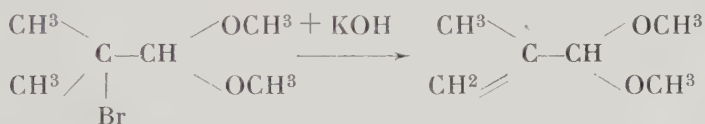
1) Prévost et Kirmann, Bull. Soc. Chim., 1931, (IV), t. 49, p. 1322.

Dans la réaction II, l'atome d'hydrogène en  $\beta$  est trop éloigné du groupement acide, pour subir, de façon suffisante son influence et entraîner l'halogène dans un départ d'hydracide; et la réaction de double décomposition entre KOH et  $-\text{CH}-$ , se déroule sans



entrave.

Nous nous sommes demandés, à titre comparatif, comment se comporterait vis-à-vis de l'alcoolate, un aldéhyde  $\alpha$ -halogéné simple, dont le carbone  $\alpha$  ne serait pas porteur d'hydrogène; nous avons donc préparé l'acétal de l'aldéhyde  $\alpha$ -brom isobutyrique. Cet acétal sert de terme intermédiaire dans la préparation de l' $\alpha$ -méthyl acroléine et il a été préparé dans ce but par Zeisel et Daniek (1), sans que ces auteurs aient cherché à l'analyser ou à décrire ses propriétés. Ils indiquent en effet simplement, que la substance brute obtenue par eux se comporte comme l'acétal de l' $\alpha$ -bromisobutyraldéhyde, et que, vis-à-vis de la potasse alcoolique chaude, sans plus en préciser les conditions («mit warmen Kali»), la réaction est la suivante:



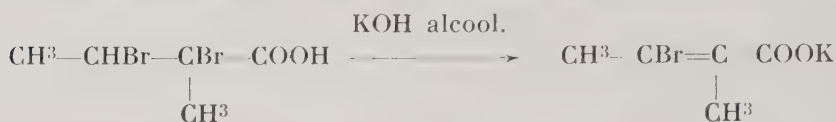
En vertu des considérations précédentes, cette réaction doit être très difficile à réaliser. Nos essais ont pleinement confirmé cette prévision: avec la potasse aqueuse, froide ou chaude, il ne survient aucune action et on retrouve après distillation, la totalité de l'acétal bromé engagé; en prenant la potasse alcoolique et même après un chauffage de trois heures, le résultat est encore négatif. Ce n'est qu'en chauffant pendant plusieurs heures avec la potasse solide à  $120^\circ$ — $130^\circ$ , que nous avons eu apparition de l'acétal de l' $\alpha$ -méthyl acroléine, et ceci avec un fort mauvais rendement, la majeure partie de dérivé bromé étant resté non-transformé.

**Conditions d'apparition des diéthers  $\alpha$ - $\beta$  et des dérivés non saturés  $\alpha$ -monochlorés.** — Nous sommes partis du point de vue que les diéthers devaient se former le plus facilement dans le cas, où le départ de l'hydracide serait rendu difficile par l'absence d'un hydrogène en  $\alpha$ , et avons recherché

1) Zeisel et Daniek, Monatshefte, 1909, t. 30, p. 727.

sans succès dans la littérature, un aldéhyde ou une cétone  $\alpha$ - $\beta$  dihalogénés, n'ayant pas d'hydrogène en  $\alpha$ , auquel on ait fait subir l'action d'alcoolate ou de potasse alcoolique.

Nous devons toutefois signaler que cette réaction a été étudiée pour les acides: dans un travail de Wislicenius et ses collaborateurs sur les acides monocarboniques  $\beta$  bromés, Henz (1) a cherché à éliminer l'acide bromhydrique sur l'acide dibromangélique; la potasse aqueuse ne lui a pas donné de résultat, mais la potasse alcoolique l'a conduit à l'acide monobromotiglique:

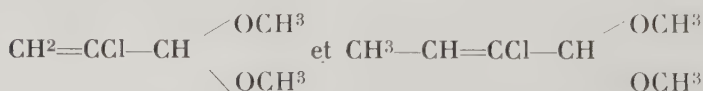


(ce qui constitue au départ de l'acide angélique, une transposition cis-trans); mais dans ce travail, aucune formation d'éther n'est mentionnée.

Laissant de côté la question des acides, nous diviserons notre exposé, sur l'orientation prise par la réaction dans le cas de dérivés carbonylés en trois paragraphes, selon que nous sommes partis d'acétals, d'aldéhydes ou de cétones libres.

L'emploi des acétals s'est imposé par l'instabilité des aldéhydes à l'action des alcalis; toutefois dans la série envisagée par nous à partir du dichlor  $\alpha$ -méthyl  $\beta$ -éthyl acroléine, la stabilité s'est montré suffisante pour permettre l'emploi des aldéhydes libres.

A. — **Essais sur les acétals.** — Pour les acétals, nos deux premiers termes: dichloracroléine et dichlorcrotonaldéhyde, l'action de l'alcoolate est presque immédiate, la majeure partie du chlorure de sodium précipite déjà à froid, et la réaction est achevée par chauffage de 1 à 3 heures au bain-marie; elle donne exclusivement les dérivés non-saturés:



Le fait est bien conforme à la réaction faite par Viguié (L. C.) sur le diéthylacétal du dibromcrotonaldéhyde.

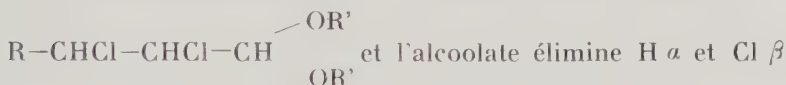
Mais les choses changent, en passant aux acétals de l'aldéhyde tiglique dichloré et du dichlor  $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -n. propyl acroléine, et

1) Henz, Ann., 1900, t. 313, p. 245.

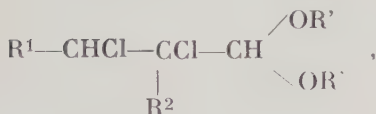
il est surprenant de voir, combien ces substances sont résistantes à l'action des alcoolates, même en solution concentrée dans l'alcool et à chaud; au début, à froid, on n'a aucune précipitation saline; ce n'est qu'après un chauffage prolongé qu'une très faible quantité de chlorure de sodium se dépose; on a tout au plus une destruction partielle du produit par une action trop prolongée des alcalis concentrés à chaud; nous avons constaté, que même après 3 jours de chauffage au bain-marie avec le méthylate ou l'éthylate de sodium, la majeure partie de la substance n'était pas transformée. Seules, les têtes de distillation, d'ailleurs très faibles, renferment un produit non saturé, qui d'après la teneur en chlore, serait un mélange de monochlor- et de dichlor-acétal.

Ce fait peut être considéré comme un nouvel appui aux considérations sur l'activation de l'hydrogène en  $\alpha$  et la non-activation de l'halogène en  $\alpha$ , par les groupements électro-négatifs. En effet, d'après les cas considérés

1° ou bien les acétals employés sont de la forme générale



2° ou bien les acétals employés sont de forme



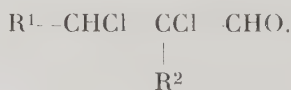
et la réaction précédente se trouve empêchée par le manque d'activité de Cl  $\alpha$  et de H  $\beta$ , ou tout au plus se fait-elle avec un rendement insignifiant. Pourquoi n'avons-nous pas eu, dans ces cas, formation d'un diéther? Cela nous paraît dû à une activité trop faible de la molécule entière, ou peut-être à un empêchement stérique, provenant l'un ou l'autre de la fonction acétalique qui se trouve déjà dans la molécule et qui modifie l'activité du carbonyle ou entrave l'entrée de toute nouvelle fonction éther-oxyde.

B. — **Essais à partir des aldéhydes libres.** — Pour les termes inférieurs, jusqu'à l'aldéhyde tiglique dichloré inclus, nous avons constaté par l'action de l'alcoolate, et même en solution très diluée et à température inférieure à 10°, une décomposition

complète, par résinification, ce qui n'a rien de très surprenant.

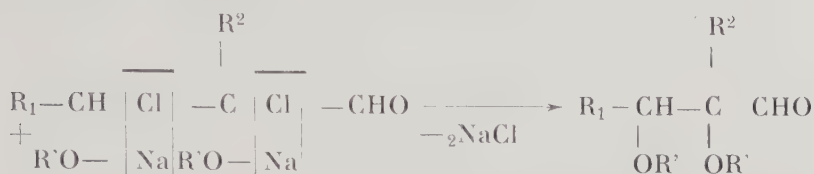
Le premier terme, qui ne nous ait pas donné de destruction, est le dichlor  $\alpha$ -méthyl  $\beta$ -éthyl acroléïne. Dans ce cas, comme dans celui du dichlor  $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -n. propyl acroléïne, il y a pour une molécule d'aldéhyde et 2 atomes de sodium engagés déjà à froid, précipitation de deux molécules de chlorure de sodium (en fait nous employons un léger excès de sodium). D'une part, le départ de la totalité de chlore nous montre, qu'il ne se forme pas d'aldéhyde monohalogéné non saturé; d'autre part le produit de réaction n'a pas de caractère franchement oléfinique: le dosage de la double liaison par le brome, donne en effet un indice de brome environ 20 fois plus faible, que celui correspondant à la saturation d'une liaison double. Après élimination des têtes, d'ailleurs très faibles par distillation, nous n'avons plus d'absorption de brome. Le dosage du groupement éther-oxyde, par la méthode de Zeisel, confirme enfin la présence de deux de ces groupements par molécule d'aldéhyde. Il reste, il est vrai, des traces de chlore sur la molécule, qui proviennent sans aucun doute de la présence de quantités extrêmement faibles de dérivé dichloré non-transformé, ou monochloré, difficiles à éliminer complètement par distillation fractionnée. Ceci fausse légèrement nos analyses, et est particulièrement sensible sur la teneur en hydrogène; mais comme nous obtenons aisément des échantillons titrant moins de 0,4% de chlore, et que tous autres dosages sont concordants ainsi que la réfraction moléculaire selon la loi de Lorentz-Lorenz, il ne paraît pas y avoir de doute sur l'individualité de ces diéthers du côté analytique. Nous les désignerons donc comme tels, et nous reviendrons sur ce point dans la 2<sup>e</sup> partie, traitant de leurs propriétés.

La formation aisée de diéthers dans les cas présents est certainement due à l'absence d'hydrogène sur le carbone  $\alpha$ , lui même porteur de chlore, car les seuls aldéhydes chlorés libres, à partir desquels nous avons réussi cette réaction, sont de la forme générale:



(Par comparaison, le dérivé dichloré de l'aldéhyde cinnamique perd déjà spontanément une partie de son chlore sous forme d'acide chlorhydrique et ne nous a pas donné de diéther, et le dérivé dichloré du citronellal n'a pas suffisamment de stabilité pour qu'on puisse le redistiller.)

Conformément aux données précédentes, la réaction de départ d'acide chlorhydrique étant entravée par la trop faible mobilité de  $H\beta$ , et l'activité générale de la molécule n'étant pas atténuée par acétalisation du CHO, c'est la réaction de la double décomposition qui a prédominé suivant le schéma :



Nous pensons même, en raison d'absence d'éther dans l'action précitée de la potasse alcoolique sur l'acide dibromangélique, et en raison des irrégularités signalées ci-après dans le cas des cétones, que la réaction doit être particulière aux aldéhydes.

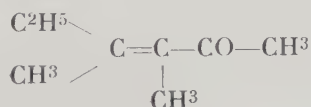
Quel est exactement le rôle du groupement aldéhyde dans le passage de dérivés dichlorés aux diéthers? Nous ne sommes pas actuellement en mesure d'y répondre.

La réaction de formation des diéthers nous a aussi permis de constater, qu'il n'y a pas une différence de mobilité particulière entre les 2 atomes de chlore dans les dichloraldéhydes. Pour le prouver, nous avons opéré de la façon suivante: l'aldéhyde a été additionné goutte à goutte de la moitié seulement d'alcoolate nécessaire à former le dialcoxy aldéhyde (1 atome Na + 1 molécule d'aldéhyde); en triant les produits de la réaction, nous n'avons pas constaté la formation d'un monoéther de forme :



mais nous retrouvons le dialcoxy-aldéhyde à côté du dichloraldéhyde non transformé; ces deux substances sont d'ailleurs difficiles à séparer, vu leurs points d'ébullition très rapprochés.

C. — **Essais sur les cétones.** — Pour les cétones la réaction est beaucoup moins nette. Si par des essais qualitatifs nous avons pu constater la présence d'un éther-oxyde, nous ne sommes jamais arrivés à le séparer. C'est ainsi, qu'un homologue de l'oxyde de mésityle, la diméthyl-3-4 hexénone-3-2,

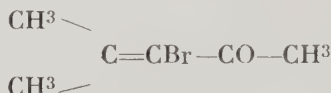


dont le dérivé dichloré devait nous donner une dialcoxy-cétone, ne donne même pas un produit de chloruration distillable.

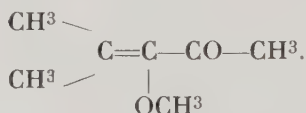
D'après Pauly et Lieck (1), l'action de la potasse alcoolique à froid sur le dérivé dichloré de l'oxyde de mésityle, conduit à la cétone monochlorée



et la cétone monobromé correspondante



chauffée avec du méthylate de soude pendant 20 heures à l'ébullition, donne le monoéther —



La réaction comporterait dès lors deux stades d'action des alcalis:

1° action ménagée et formation d'un dérivé monohalogéné non saturé;

2° action énergique et formation d'un monoéther non-saturé.

Nous rappellerons ici la réaction faite par Viguié (L. C.) sur le diacétal du dibromcrotonaldéhyde, et constaterons en passant, combien l'action des alcalis sur les dérivés dihalogénés est variable, suivant le groupement fonctionnel, qui se trouve au voisinage des halogènes. Viguié obtenait bien en premier stade, avec de l'alcoolate à froid, le dérivé monohalogéné non saturé de son acétal, ce qui peut être mis en parallèle avec la réaction de Pauly et Lieck; mais en 2° stade, en opérant à 100° avec la potasse alcoolique ou anhydre, il obtenait un dérivé acétylénique. Mettons ces deux réactions en parallèle: nous pouvons précisément voir dans leurs concordances et leurs différences l'intervention spécifique du groupe fonctionnel, que nous invoquons tout à l'heure pour expliquer les cas isolés où notre réaction de préparation du dialcoxy-aldéhyde a réussi.

---

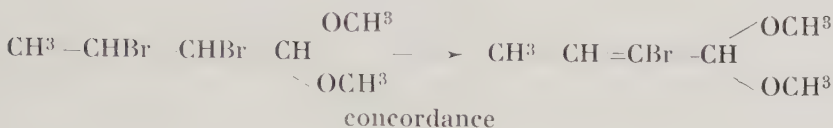
1) Pauly et Lieck, Ber., 1900, t. 33, p. 502.

### 1<sup>er</sup> stade

Pauly et Lieck

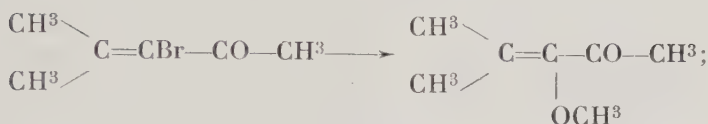


Viguier

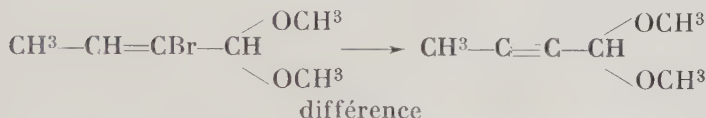


### 2<sup>e</sup> stade

Pauly et Lieck



Viguier



La faible différence dans la nature des agents alcalins employés dans les deux cas, ne nous paraît pas pouvoir exercer une influence primordiale sur l'orientation de la réaction.

Nous avons nous-même préparé le dérivé dichloré de l'oxyde de mésityle et fait réagir sur lui, à froid le méthylate de sodium, en solution très diluée. Malgré les précautions prises, la majeure partie du produit subit une résinification et le distillat n'est nullement homogène. Etant donné l'instabilité des mélanges obtenus, la proximité des points d'ébullition des constituants présents ou probables et le très faible rendement, nous ne sommes pas arrivés à séparer les divers constituants. Mais par des dosages effectués sur la masse totale, nous avons constaté la présence d'une faible quantité de dérivé monochloré, à côté d'une majeure partie de monoéther. Il semble donc que les deux stades de la réaction de Pauly et Lieck, se fassent simultanément.

Nous pouvons dire que, dans la plupart des cas, les cétones  $\alpha$ - $\beta$  dichlorés sous l'action de l'alcoolate, donnent surtout des résines et qu'il est difficile d'en tirer des espèces chimiques définies comme c'était le cas pour les aldéhydes.

RESUME. — Nous résumerons en quelques mots les constatations faites à ce chapitre en les conjugant aux données du même ordre tirées de la littérature.

A. — Dans l'orientation de l'action des alcoolates ou de la potasse alcoolique sur les dérivés  $\alpha$ - $\beta$  dihalogénés, la nature du groupement fonctionnel (aldéhyde ou son acétal, cétone, acide) la longueur de la chaîne carbonée et la position des substituants sur cette chaîne, jouent un rôle déterminant; les conditions réactionnelles sont de moindre importance. Cette orientation est la suivante dans les divers cas examinés:

1° avec les acides: obtention à peu près exclusive du dérivé  $\alpha$  monohalogéné non saturé (Wagner et Tollens, Henz [loc. cit.]).

2° Avec les cétones réaction en deux stades:

- a) formation de dérivé  $\alpha$  monohalogéné non saturé;
- b) formation de l' $\alpha$  mono-alcoxy-cétone non saturée.

Mais la réaction manque de netteté et donne des mélanges de résolution difficile (Ruhemann et Watson, Pauly et Lieck [l. c.] ce travail).

3° Avec les aldéhydes (à l'exception des cas où l'aldéhyde est décomposée par les alcalis): Formation de dialcoxy-aldéhydes; cette réaction paraît propre aux aldéhydes. (Ce travail.)

4° Avec les acétals des aldéhydes: deux possibilités:

4') à partir des acétals dans lesquels le carbone  $\alpha$  est porteur d'hydrogène, réaction en deux stades:

- a) formation d'acétals  $\alpha$ -monohalogénés non saturés (Viguié, ter Meer [l. c.] ce travail).
- b) formation d'acétals acétyléniques (Viguié [l. c.]).

4'') à partir des acétals où le carbone  $\alpha$  n'est pas porteur d'hydrogène: inertie presque complète vis-à-vis des alcalis, avec faible tendance à donner le dérivé  $\alpha$  monohalogéné non saturé (ce travail).

Nous avons cherché ici simplement à «faire le point» dans nos connaissances en ce domaine. Nous ne nous dissimulons pas, en effet, que, vu le nombre relativement petit de substances de chaque catégorie qui sont d'accès facile et qui ont été effectivement engagées en réaction, il ne peut actuellement être question d'ériger le moins du monde en règles l'énoncé précédent qui ne

aurait être valable que pour les substances considérées; il ne s'agit là que d'ouvrir la voie à des recherches ultérieures.

B. — Nous avons mis particulièrement en évidence, l'influence de l'hydrogène  $\alpha$  dans le départ de l'hydracide, conduisant au dérivé monohalogéné non saturé, et de son activation par le groupe carbonyle voisin, même lorsqu'il est acétalisé, jouant le rôle de «résonnateur positif». Nous avons constaté inversement, la non activation de l'halogène occupant la même position, tant dans les acétals  $\alpha$ - $\beta$  dihalogénés que dans un acétal  $\alpha$ -monohalogéné (diéthylacétal de l' $\alpha$ -bromo iso-butyraldéhyde).

C. — Accessoirement, nous avons montré que la mobilité des deux atomes de chlore dans le dichlor  $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -n. propyl acroléine est sensiblement la même, et que l'emploi des alcoolates est plus favorable au rendement en diéther que l'emploi de l'alcali alcoolique.

---

## DEUXIÈME PARTIE

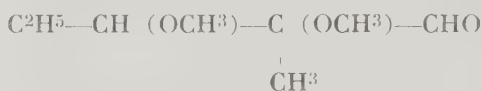
### Propriétés des dialcoxy-aldéhydes

---

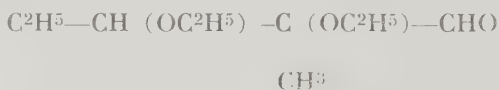
Les dialcoxy-aldéhydes qui ont été préparés par nous sont les suivants :

en prenant comme substance de départ l' $\alpha$ -méthyl  $\beta$ -éthyl acroléine :

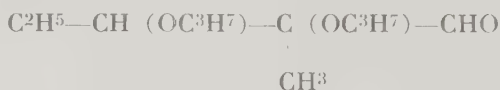
1. méthyl-2 diméthoxy-2-3 pentanal



2. méthyl-2 diéthoxy-2-3 pentanal

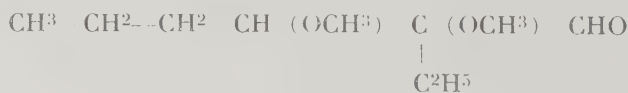


3. méthyl-2 di-n. propoxy-2-3 pentanal

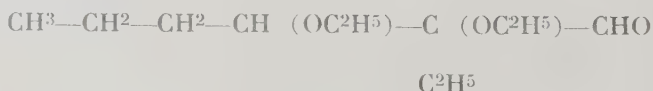


En partant de l' $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -n. propyl acroléine :

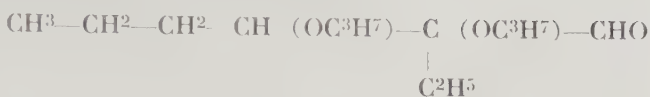
1. éthyl-2 diméthoxy-2-3 hexanal



2. éthyl-2 diéthoxy-2-3 hexanal



## 3. éthyl-2 di-n. propoxy-2-3 hexanal



Ce sont des huiles incolores, d'odeur fruitée, dont on trouvera les constantes à la partie expérimentale.

Nous avons naturellement cherché à préparer les dérivés de ces substances, dont la formation met en jeu le groupe  $\text{—CHO}$ , le seul point de la molécule qui doit posséder quelque activité chimique.

Nous avons constaté tout d'abord qualitativement, la présence de la fonction aldéhydique par la formation déjà à froid, du miroir d'argent avec la liqueur de Tollens, mais l'apparition en est lente et demande quelques heures, par la réduction de la liqueur de Fehling, après ébullition prolongée, et par la recoloration de la fuchsine bisulfite.

Cette dernière réaction est plus lente encore: la recoloration ne se fait qu'après 1-2 jours de contact, mais en nous basant sur les conclusions du travail de Rumpf sur le réactif de Schiff (1) et après avoir multiplié les essais en présence de témoins, nous estimons, qu'elle est bien due au groupe aldéhydique. Une confirmation pourrait en être apportée par l'examen du spectre d'absorption du complexe que donne la fuchsine bisulfite recolorée par notre aldéhyde; ce spectre aux termes du travail précité, doit être très nettement différent du spectre de la fuchsine recolorée accidentellement par dilution, oxydation ou neutralisation du gaz sulfureux; mais nous n'avons pas eu la possibilité de faire cette étude.

La lenteur de ces réactions montre déjà une certaine passivité de ce groupement, qui s'est trouvée surabondamment prouvée par la suite. C'est ainsi que nous n'avons pu, dans aucune condition, former de combinaisons bisulfoniques et que nous avons en vain essayé, avec un grand nombre de variantes possibles d'obtenir un dérivé solide sous l'action de divers réactifs. La phénylhydrazine, la p. nitro- phénylhydrazine, le chlorhydrate de semi-carbazide, l'hydroxylamine, ne sont pas, contrairement à notre attente, entrés en réaction.

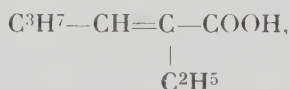
L'inertie ainsi constatée paraît s'étendre aux réactions les plus spécifiques du carbonyle.

1) Rumpf, Bull. Soc. Chim. 1932, t. 51, p. 503.

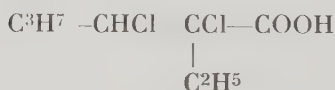
L'oxydation par l'oxyde d'argent humide par la méthode de Delépine et Bonnet (1), ne nous a point donné de résultats, et c'est seulement avec le nitrate d'argent ammoniacal, d'après Einhorn (2), que nous avons pu obtenir des traces d'un acide, d'odeur grasse, et renfermant la fonction éther-oxyde. (Essai qualitatif.)

Avec les agents oxydants forts (acide nitrique à diverses concentrations) l'oxydation survient mais ne porte pas seulement sur le groupement aldéhydique: la totalité de la molécule est oxydée, car nous ne retrouvons pas traces du produit de départ, mais des quantités appréciables d'acide oxalique, comme il arrive fréquemment dans le cas des sucres méthylés (oxydation du tétraméthylglucose par acide nitrique d=1,2) (3).

L'oxydation directe de dialcoxy-aldéhyde en vue de l'obtention de l'acide correspondant n'ayant pas donné de résultat positif, nous avons essayé d'obtenir un dialcoxy-acide par une voie différente. Bien que le travail de Henz (L. C.) ait montré, qu'à partir d'acides dibromés d'une structure de chaîne analogue à nos dichlor-aldéhydes, on n'obtient pas de diéthers, nous avons voulu vérifier cette réaction pour un acide correspondant strictement à un des aldéhydes employés. C'est dans ce but, que nous avons préparé l'acide  $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -n. propyl acrylique (éthyl-2 hexénoïque-2-1)



encore inconnu, par oxydation de l' $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -n. propyl acroléine avec l'oxyde d'argent humide. Cet acide se chlore facilement pour donner l'acide dichloré de la forme



(éthyl-2 dichlor-2-3 hexanoïque). Mais l'action de méthylate de soude sur ce dernier conduit surtout à une résinification; d'autre part les très faibles quantités de produit de réaction qui ont pu être séparées par distillation sous vide poussé, présentent vis-à-vis du brome, un caractère non saturé.

1) Delépine et Bonnet, C. R., 1909, t. 149, p. 39.

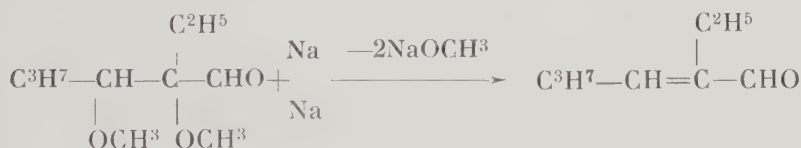
2) Einhorn, Ber., 1893, t. 26, p. 454.

3) Haworth et Hirst, Soc., 1926, t. 128, p. 1865.

Nous avons alors tenté la préparation des alcools correspondants, par hydrogénation. Celle-ci a été essayée à froid, selon Skita, avec le palladium colloïdal en milieu acétique ou méthyl-alcoolique, puis avec le platine colloïdal selon Skita et Meyer (1) et a donné des résultats négatifs. Avec du noir de platine, préparé d'après Loew (2), et en milieu d'acide acétique, nous avons eu tout d'abord une faible absorption d'hydrogène, mais celle-ci s'arrête rapidement; en réactivant le catalyseur par un très court chauffage à 160°-180° (3), l'absorption reprend, mais elle s'arrête plus rapidement encore; l'hydrogénation est ainsi rendue difficile et longue; comme produit final et après une vingtaine de réactivations, nous n'avons retrouvé qu'une faible partie de l'aldéhyde non transformé. Tous ces essais ont été effectués sur l'éthyl-2 diméthoxy-2-3 hexanal.

Les tentatives de réduction par le sodium en milieu alcoolique, à ébullition, nous ont conduit à un résultat tout à fait inattendu. En opérant toujours sur l'éthyl-2 diméthoxy-2-3 hexanal, la majeure partie en a été transformée en  $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -n. propyl acroléine, substance mère de notre diéther, mais nous n'avons pas obtenu d'alcool.

Cette réaction anormale ne peut être expliquée, que par une action directe de sodium sur les groupes  $-\text{OCH}_3$ , sans aucune intervention d'hydrogène:



L' $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -n. propyl acroléine ainsi régénéré donne bien, comme l'aldéhyde de départ une semicarbazone, qui recristallisée 2 fois dans l'alcool méthylique, donne un P. F.=143°, ce qui correspond à la semicarbazone déjà préparée par Grignard et Fluchaire (4) de P. F.=147°.

La réaction avec le bromure d'éthyle magnésium, en vue d'obtention d'un alcool secondaire, ne donne pas non plus de résultat positif. On a, lors de l'introduction de l'aldéhyde dans la magnésien, une réaction assez vive, avec formation de flocons

- 1) Skita et Meyer, Ber., 1912, t. 45, p. 3585.
- 2) Loew, Ber., 1890, t. 23, p. 289.
- 3) Vayon, Bull. Soc. Chim., 1927, (IV), t. 41, p. 1253.
- 4) Grignard et Fluchaire, Ann. de Chim., 1928 (X), t. 9, p. 18.

blancs, qui se dissolvent immédiatement; mais on n'arrive finalement, par extraction à l'éther, à séparer qu'une très faible quantité d'un liquide, qu'on partage en deux fractions: I.  $E^{11}=90^{\circ}-100^{\circ}$ , II.  $E^{11}=110^{\circ}-116^{\circ}$ . Toutes les deux présentent encore le caractère aldéhydique.

RESUME. — Devant ces échecs multipliés, malgré la répétition de nos tentatives, nous pouvons nous poser la question de savoir si nous sommes en droit de considérer comme dialcoxyaldéhydes, des substances qui répondent bien à cette désignation d'après leur mode d'obtention, leur analyse centésimale et leur réfraction moléculaire, mais où le groupe aldéhyde ne peut être mis en évidence que par les réactions de Schiff, Tollens et Fehling, d'ailleurs paresseuses.

Nous pouvons, il est vrai, chercher à expliquer la passivité du groupe aldéhyde, en considérant leur formule générale (I).



et en nous rappelant que les dichlor aldéhydes correspondants de formule (II) qui ne peut être douteuse, présentent, bien que nous nous soyons moins attachés à la vaincre, la même passivité. (voir page 18).

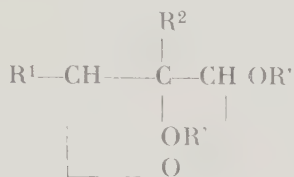
Dans l'un et l'autre cas, le groupement fonctionnel est encadré par trois autres groupements, dont l'un est de plus porteur d'une chaîne ramifiée. Cette structure particulière peut entraîner un empêchement stérique et entraver les réactions habituelles du groupement aldéhyde.

Or, on sait que des cas d'empêchements stériques analogues ont été observés à maintes reprises par différents auteurs, et sont surtout bien étudiés pour le groupement cétonique. L'empêchement stérique correspond à une diminution notable de la vitesse de réaction, et dans certain cas celle-ci ne se fait plus du tout. On peut rappeler ici une phrase de Haller (1) «les hexa-alcoylacétones, quelles qu'elles soient, se refusant à réagir avec l'hydroxylamine, la semi-carbazide, la phénylhydrazine, et de toutes les pentaalcoylacétones, seule la pentaméthylacétone se combine à ces réactifs.»

1) Haller, Bull. Soc. Chim., 1922, (IV), t. 31, p. 1086.

Ce pourrait être aussi à cette passivité du groupe aldéhyde qu'est due la surprenante stabilité de nos dialcoxy aldéhydes à l'action des alcalis, qui dans d'autres cas donnent une résinification complète.

Nous pourrions aussi tirer de la chimie des sucres une tentative d'explication, en nous rappelant que les oses et leurs dérivés méthylés sont en général sous une forme  $\delta$  ou  $\gamma$  cyclo semi-acétalique et que le groupe aldéhydique n'y jouit pas non plus de ses propriétés habituelles et y est qualifié de pseudo-aldéhyde. Nous y inclinons toutefois assez peu, pour plusieurs raisons: La formule cyclo semi-acétalique de (I) serait



et impliquerait l'existence d'un hétérocycle à quatre mailles, pour lequel il faudrait admettre une stabilité anormale; par ailleurs une formule cyclo semi-acétalique serait peu admissible pour (II).

On sait enfin que l'existence de semi-acétals cycliques ne s'oppose nullement à l'oxydation ou à la réduction normales du groupe pseudo-aldéhydique.

Le recours à un empêchement stérique, si obscure que soit encore cette conception, nous apparaît en définitive comme plus logique.

Mais comme nos tentatives d'explication sont appuyées surtout sur des constatations négatives, nous resterons néanmoins prudents et nous laisserons à côté de nos dialcoxyaldéhydes un point d'interrogation, jusqu'à recherches ultérieures dans ce domaine encore mal connu.

### Odeur des dialcoxy-aldéhydes.

Les dialcoxy-aldéhydes obtenues par nous, dérivent de l' $\alpha$ -méthyl  $\beta$ -éthyl acroléine et de l' $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -n. propyl acroléine. Nous parlerons tout d'abord de cette dernière mieux étudiée en raison des quantités plus considérables que nous avons en mains.

L'odeur de l' $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -n. propyl-acroléine est nettement aldéhydique, avec un reste de l'agressivité caractéristique des termes de tête de série; mais elle est plutôt agréable et possède une note rappelant à la fois l'essence de citron et les dérivés butyliques.

Le dichlor  $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -n. propylacroléïne qui en dérive a une odeur camphrée, sans intérêt spécial; l'acétal de ce dérivé chloré possède cette même odeur camphrée, mais plus fleurie, du fait de la présence des groupes acétals.

Dans l'éthyl-2 diméthoxy-2-3 hexanal, l'agressivité de l'aldéhyde de départ est complètement éliminée, et la note, très sensiblement modifiée, devient anisée. Le remplacement des deux groupes méthoxy- par les groupes éthoxy- et n. propoxy- ne modifie pas sensiblement la note anisée.

Nous aurions souhaité introduire dans la molécule des groupes éther-oxyde correspondant à ces dérivés hydroxylés ayant en eux-mêmes des effets osmophores intéressants; nous avons utilisé le phénate de soude et le benzylate de soude. Bien que le diéther résultant de l'action du phénate n'ait pu être purifié ni analysé, il présentait néanmoins la même odeur anisée que les précédents. Pour le dérivé benzylé, la réaction n'a pu être réussie.

Il semble donc difficile, par variation de l'alcool, de varier la note anisée qui est bien caractéristique de nos diéthers.

A partir de l' $\alpha$ -méthyl  $\beta$ -éthylacroléïne nous avons fait exactement les mêmes constatations; l'aldéhyde de départ est trop agressive pour avoir une odeur facile à analyser; le dérivé dichloré et son acétal ont des odeurs camphrées, plus ou moins fleuries; les trois diéthers que nous en avons dérivé ont une odeur agréable où domine la note anisée.

En conclusion, il ne paraît pas que du côté odeur, il y ait des notes intéressantes à trouver avec les dialcoxy-aldéhydes correspondantes à nos deux aldéhydes de départ.

---

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

---

Pour l'exécution des analyses ci-après, nous avons dans tous les cas, utilisé les techniques suivantes:

pour le chlore: méthode classique de Carius, en tube scellé à 240°—280°;

pour les groupes méthoxyles et éthoxyles: méthode classique de Zeisel;

pour le carbone et l'hydrogène: sémi-microanalyse, d'après la méthode de Ter Meulen et Hesslinga (1), en opérant dans un courant d'oxygène pur. Nous signalons toutefois, que dans le cas des diacolxy-aldéhydes, il est nécessaire de provoquer la combustion de la substance avec une extrême prudence; comburés dans l'atmosphère d'oxygène à l'allure habituelle, ces substances donnent lieu à une véritable décomposition explosive.

Les indices de réfraction ont été pris avec un réfractomètre de Féry.

---

---

1) Ter Meulen et Hesslinga: Nouvelles méthodes d'analyse chimique organique 1927, p. 1—7.

# PREMIÈRE PARTIE

## Dérivés aldéhydiques

---

### CHAPITRE I.

#### Dérivés de l'acroléine

---

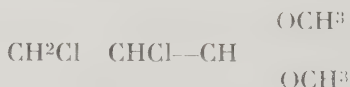
L'acroléine utilisé est un produit commercial (produit pur Poulenc). Nous l'avons redistillé; la presque totalité du produit passe à 51°—54°.

A. — **Dichlor-acroléine** (dichlor-2-3 propanal)  
 $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CHO}$ .

Nous préparons le dérivé dichloré d'après Moureu (1), par barbotage direct de chlore dans l'acroléine (40 gr.) en milieu de tétrachlorure de carbone (200 cm<sup>3</sup>). La température est maintenue au voisinage de 0°. Le produit brut, redistillé donne une fraction principale incolore bouillant à E<sup>13</sup>=45°—47°, d'odeur piquante, mais moins intense que celle de l'acroléine. A partir de 40 gr. d'acroléine on obtient 65 gr. de dérivé dichloré, soit un rendement de 70%.

En faisant agir les alcoolates sur ce dérivé, nous avons, en toutes conditions, destruction totale de la substance.

B. **Diméthylacétal du dichlor-2-3 propanal**



Ce corps a été préparé par Aronstein (2), qui ne l'a toutefois pas caractérisé; il signale seulement, que le dichlor-acroléine réagit avec l'alcool absolu pour donner la substance C<sup>5</sup>H<sup>10</sup>O<sup>2</sup>Cl<sup>2</sup>

- 1) Moureu, Ann. de chimie, 1921, (9), t. 15, p. 209.
- 2) Aronstein: Ann. Suppl. 1865, t. 3, p. 19.

(E=150° -155°) sans aucun autre détail. Nous avons répété cette réaction. En mélangeant 20 gr. d'aldéhyde dichloré à 100 gr. d'alcool méthylique, nous constatons un fort échauffement, qui va même jusqu'à ébullition de l'alcool; nous ajoutons dès lors ce dernier goutte à goutte; en abandonnant 24 heures à la température ambiante, nous ne constatons pas de réaction bien marquée; la distillation fractionnée ne donne que des traces d'acétal. Nous chauffons alors 6 heures au bain-marie; le liquide brunit légèrement, et nous le soumettons à la distillation fractionnée sous vide. Après rectification, l'acétal passe à 78° - 82° s. 13 mm. C'est une substance incolore d'odeur camphrée. Ses caractéristiques physiques sont les suivantes:

$$d_4^{18} = 1,182; n_D^{18} = 1,144 \text{ R.M. exp.} = 38.90;$$

$$\text{R. M. calc.} = 38.31$$

#### ANALYSE. — Dosage du chlore:

I. Subst., 0.1982 gr. AgCl, 0.3187 gr. tr.: Cl %, 39.8;

II. Subst., 0.1581 gr. AgCl, 0.2558 gr. tr.: Cl %, 40.0.

calc. pour  $C^5H^{10}O^2Cl^2$ , Cl %, 41.0.

La teneur un peu faible en chlore s'explique par la formation de très faibles quantités de l'acétal à triple liaison; nous ferons la même constatation pour l'acétal du dichlor-crotonaldéhyde.

#### C. — Diméthylacétal du chlor-2 propenal-2-1



Pour 30 gr. de dérivé dichloré, nous employons un alcoolate dilué, préparé avec 9 gr. de sodium dans 100 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique (ceci constitue un excès de plus que 100% en alcoolate, ce qui prévoyait une formation éventuelle de diéther. Celui-ci ne se formant pas, il suffirait en fait d'employer la moitié d'alcoolate). Pour achever la réaction nous chauffons environ 1 heure au bain-marie. Après refroidissement le chlorure de sodium qui se sépare est filtré et la majeure partie de l'alcool est évaporée sous vide; nous diluons alors à l'eau et extrayons l'acétal à l'éther. L'extrait éthéré est desséché sur chlorure de calcium et soumis à la distillation fractionnée. E<sup>12</sup>=28°; à partir de 30 gr. de dérivé dichloré engagé, nous obtenons 11 gr. de dérivé monochloré, soit un rendement de 46%. La substance obtenue est incolore, d'odeur camphré, légèrement fruitée.

**ANALYSE. — Dosage du chlore:**

I. Subst., 0,1218 gr.; AgCl, 0,1300 gr. Tr.: Cl%, 26,4.

II. Subst., 0,1570 gr.; AgCl, 0,1688 gr. Tr.: Cl%, 26,6.

calc. pour  $C^5H^9O^2Cl$ : Cl %, 26,0

**Carbone et hydrogène:**

Subst., 0,0450 gr.;  $CO^2$ , 0,0723 gr.;  $H^2O$ , 0,0257 gr. Tr.: C%, 43,8;

$H^0$  6,9;

calc. pour  $C^5H^9O^2Cl$ : C%, 43,9; H%, 6,6.

---

## CHAPITRE II.

### Dérivés du crotonaldéhyde

---

Le crotonaldéhyde employé provient des Distilleurs des Deux-Sèvres (Melle) et se présente sous l'aspect d'un liquide jaunâtre, qu'on soumet à une distillation fractionnée. On utilise la fraction principale, qui passe à 103° -106° et qui est parfaitement incolore.

A. — **Dichlor-crotonaldéhyde** (Dichlor-2-3 butanal)  
 $\text{CH}^3\text{—CHCl—CHCl—CHO}$ .

Nous l'avons préparé d'après Moureu, Murat et Tampier (1), par action directe du chlore en milieu de tétrachlorure de carbone exactement comme le dichlor-acroléine;  $E^{13}=47^{\circ}\text{—}50^{\circ}$ ; à partir de 25 gr. de crotonaldéhyde, nous obtenons 43 gr. d'aldéhyde dichloré, soit un rendement de 85%. Par action de l'alcoolate, il y a une forte élévation de température et décomposition.

B. — **Diméthylacétal du dichlor-2-3 butanal.**



En ajoutant l'alcool méthylique renfermant 1% de HCl à l'aldéhyde dichloré (30 gr. d'aldéhyde + 150 gr. d'alcool) il y a une forte élévation de température; mais après refroidissement et même après 24 heures de repos, nous retrouvons la presque totalité de l'aldéhyde non transformé. Nous chauffons alors pendant 4 heures au bain-marie. L'acide est ensuite neutralisé par la potasse alcoolique; l'alcool est distillé sous vide; puis on diiue à l'eau et extrait à l'éther. Après rectification, le produit bout à  $E^{13}=86^{\circ}\text{—}90^{\circ}$ . Le produit est incolore, d'odeur camphrée;

$d_4^{19.5} = 1,179$ ;  $n_D^{19.5} = 1,4498$ . R.M. exp. = 42.32;  
R.M. calc. = 42.93.

---

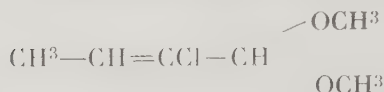
1) Moureu, Murat et Tampier: Bull. Soc. Chim., 1921, (IV), t. 29, p. 31.

# ANALYSE. — Dosage du chlore:

|                                                          |                                                                               |
|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| I. Subst., 0.1768 gr.; AgCl, 0.2577 gr. Tr.: Cl %, 36.1  | } calc. pour<br>C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> O <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup> |
| II. Subst., 0.1511 gr.; AgCl, 0.2223 gr. Tr.: Cl %, 36.4 |                                                                               |
|                                                          | Cl %, 37.9                                                                    |

A partir de 30 gr. d'aldéhyde nous obtenons 16 gr. d'acétal; rendement = 40%.

## C. — Diméthylacétal du chlor-2 butenal-2-1



En faisant réagir le méthylate de sodium (10 gr. de sodium dissout dans 120 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique) sur l'acétal dichloré (30 gr.) nous avons une élévation de température assez accentuée; toutefois la réaction est beaucoup moins vive que dans le cas de l'aldéhyde libre. Après refroidissement à la glace et abandon durant 12 h. à la température ordinaire, nous observons un précipité de chlorure de sodium, mais en très faibles quantités, et la réaction est loin d'être complète. Nous chauffons alors 2 h. au bain-marie; nous constatons la précipitation d'une molécule de chlorure de sodium pour une molécule de dérivé dichloré engagé. On filtre et on fait subir à la substance les mêmes traitements que dans le cas du dérivé correspondant de l'acroléine. Nous obtenons un liquide incolore, d'odeur camphrée, légèrement fruitée, bouillant à 58° sous 13 mm.

$d_4^{18}$  1,074;  $n_D^{18}$  1,4466. R.M. exp. 37.41;  
R.M. calc. 37.59.

# ANALYSE. — Dosage du chlore:

Subst., 0.1428 gr.; AgCl. 0.1390 gr. Tr.: Cl %, 24,1

## Carbone et hydrogène:

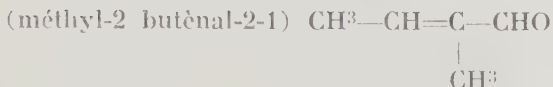
Subst., 0.0577 gr.; CO<sup>2</sup>, 0.0994 gr.; H<sup>2</sup>O, 0.0370 gr. Tr.: C %, 47.0;  
H %, 7.2

## Groupe ment méthoxyle:

I. Subst., 0.2107 gr.; AgJ, 0.6449 gr. Tr.: OCH<sup>3</sup>, 40.4%.  
II. Subst., 0.1858 gr.; AgJ, 0.5743 gr. Tr.: OCH<sup>3</sup>, 40.8%.  
Calculé pour C<sup>6</sup>H<sup>11</sup>O<sup>2</sup>Cl: Cl %, 23.6; C %, 47.8; H %, 7.4;  
OCH<sup>3</sup> %, 41.2.

## CHAPITRE III.

### Dérivés de l'aldéhyde tiglique



Nous avons préparé l'aldéhyde tiglique d'après le procédé de Lieben (1) en chauffant des quantités équivalentes de propionaldéhyde (58 gr.) et acétaldéhyde (44 gr.) (produits purs Poulenc) avec 100 cm<sup>3</sup> d'acétate de soude aqueux à 27.7%, pendant 30 h. à 100°. On opère en autoclave et on peut suivre la réaction par la variation de pression, qui monte tout d'abord à 3 atmosphères, pour baisser, une fois les aldéhydes de départ transformés. Nous avons eu un rendement de 34%. L'alcolisation et crotonisation se font en un seul stade.

A. — **Aldéhyde tilgique dichlore** (méthyl-2 dichlor-2-3 butanal)  $\text{CH}^3\text{—CHCl—CCl—CHO}$

$$\qquad\qquad\qquad |$$
$$\qquad\qquad\qquad \text{CH}^3$$

Nous avons effectué la chloruration en milieu chloroformique en refroidissant extérieurement à 0° dans les mêmes conditions que pour l'acroléine; mais le tétrachlorure de carbone a été remplacé par le chloroforme. Vers la fin, nous constatons un jaunissement; le solvant est évaporé sous vide et le résidu soumis à une distillation fractionnée. Après rectification, nous obtenons un liquide d'odeur camphrée,  $E^{12}=52^0-53^0$ ;

$d_4^{23}=1.191$ ;  $n_D^{23}=1,4563$     R.M. exp.=35,37;  
R.M. calc.=35.04.

ANALYSE. — Dosage du chlore:

Subst., 0,1206 gr.; AgCl, 0,2208 gr. Tr.: Cl %, 45.5  
calc. pour  $\text{C}^5\text{H}^8\text{OCl}^2$ : Cl %, 45.8.

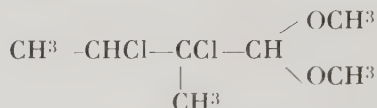
---

1) Lieben, Monatshefte, 1886, t. 7, p. 54.

## B. — Acétals.

Par action des alcoolates, nous avons décomposition et ceci même en ajoutant le méthylate de sodium goutte à goutte, avec agitation mécanique et en maintenant la température au-dessous de  $-10^{\circ}$  pendant toute l'opération.

### 1<sup>o</sup> Diméthylacétal du méthyl-2 dichlor-2-3 butanal



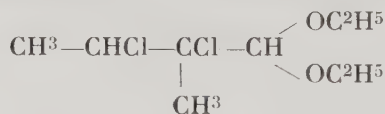
En ajoutant l'alcool méthylique renfermant 1% de HCl à l'aldéhyde dichloré dans les mêmes conditions que pour le dichlor-crotonaldéhyde, nous constatons une élévation de température marquée, mais la réaction s'arrête rapidement et il faut chauffer pendant 8 h. au bain-marie, pour l'achever. Nous obtenons un liquide incolore, d'odeur agréable, fruitée et camphrée;  $E^{13}=88^{\circ}$ .

$d_4^{21.5}=1,155$ ;  $n_D^{21.5}=1,4550$ . R. M. exp.=47.26;  
R.M. calc.=47.54.

#### ANALYSE. — Dosage du chlore:

Subst., 0.1278 gr.; AgCl, 0.1819 gr. Tr.: Cl %, 35.2.  
calc. pour  $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}_2\text{Cl}_2$ : Cl %, 35.3.

### 2<sup>o</sup> Diméthylacétal du méthyl-2 dichlor-2-3 butanal.



Nous avons préparé cette substance à partir d'aldéhyde dichloré libre (10 gr.) par action de l'orthoformiate d'éthyle, (10.5 gr.) en catalysant par 2-3 gouttes de HCl aqueux (milieu alcoolique — 9 gr. d'alcool éthylique). Les proportions des réactifs employés correspondent à un rapport aldéhyde: orthoformiate: alcool=1 mol.: 1,1 mol: 3 mol. Nous laissons reposer une nuit et neutralisons par la potasse alcoolique avant de distiller. Après rectification la substance bout à  $98^{\circ}$ — $100^{\circ}$  sous 12 mm. L'odeur est analogue à celle du diméthylacétal.

$d_4^{24}=1,082$ ;  $n_D^{24}=1.4480$ . R. M. exp.=56.68;  
R.M. calc.=56.78.

**ANALYSE. — Dosage du chlore:**

Subst., 0.1163 gr.; AgCl, 0.1472 gr. Tr.: Cl %, 31.3  
calc. pour  $C^9H^{18}O^2Cl^2$  : Cl %, 31.0.

**Dosage de  $(OC^2H^5)$ :**

Subst., 0.1798gr.; AgJ, 0.3613 gr. Tr.:  $OC^2H^5$ , 38.6.  
calc. pour  $C^9H^{18}O^2Cl^2$  :  $OC^2H^5$ , %, 39.3.

**C. — Action des alcoolates sur les acétals:**

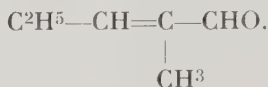
Nous constatons une stabilité surprenante de ces acétals vis-à-vis l'action des alcoolates. C'est seulement en chauffant pendant 3 jours au bain-marie le diéthylacétal avec du méthylate de soude en solution concentrée, que nous sommes arrivés à obtenir des têtes de distillation plus pauvres en chlore, que le produit de départ, la majeure partie de celui-ci restant néanmoins non transformé. Ces têtes sont, par leur composition, assez rapprochées du dérivé monochloré, elles renferment 20.1% Cl (dérivé monochloré — 18.4) et 43.0%  $OC^2H^5$ . (Dérivé monochloré 46.7.)

---

## CHAPITRE IV.

### Dérivés de l' $\alpha$ -méthyl $\beta$ -éthylacroléïne

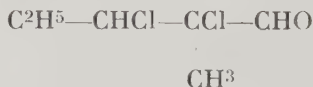
(méthyl-2 Penténal-2-1)



Pour préparer ce composé, nous avons choisi le procédé de Grignard et Abelmann (1): 100 gr. d'aldéhyde propionique (produit Fraenkel et Landau; la presque totalité du produit passe à 48°—51°) et 100 gr. d'éther sont placés dans un ballon d'un litre, muni d'un thermomètre et d'un réfrigérant à boules. Après avoir refroidi à 0°, on introduit 5 cm<sup>3</sup> de potasse caustique à 15% et on agite. La température ne doit pas dépasser 12°. On continue à ajouter la potasse, jusqu'à ce qu'on n'observe plus d'élévation de température. L'aldolisation étant ainsi achevée, on passe à la crotonisation; dans ce but on ajoute 50 gr. d'éther, puis, en plusieurs fois 15 cm<sup>3</sup> de potasse à 100%, et, en agitant, on chauffe jusqu'à 30°. Dès que l'éther commence à prendre une faible teinte jaune, on refroidit immédiatement; ensuite on décante, on extrait la solution aqueuse à l'éther, lave à l'eau acétique, puis au bicarbonate de soude. On chasse l'éther et on fait une distillation fractionnée. E=70°. Dans nos opérations nous avons eu des rendements de 60—65% calculé sur le propanal.

#### A. — Dichlor $\alpha$ -méthyl $\beta$ -éthylacroléïne

(méthyl-2 dichlor-2 pentanal)



La chloruration se fait facilement à froid en milieu de tétrachlorure de carbone, comme pour l'acroléïne, ou même sans solvant. Dans ce dernier cas, le rendement est légèrement infé-

---

1) Grignard et Abelmann, Bull. Soc. Chim., 1910, (IV), t. 7, p. 633 et 642.

rieur. En partant de 30 gr. de l'aldéhyde non saturé, nous obtenons 42 gr. de dérivé dichloré, le rendement est donc de 81%.

La substance est incolore, d'odeur beaucoup moins agressive, que les premiers termes de la série homologue. Aussi elle est plus stable et plus facile à conserver.  $E^{13}=67^{\circ}$ .

$d_4^{19.5} = 1.157$ ;  $n_D^{19.5} = 1.4586$ . R.M. exp. = 39.91;  
R. M. calc. = 39.65.

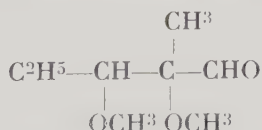
#### ANALYSE. — Dosage du chlore:

Subst., 0.1396 gr., AgCl, 0.2331 gr. Tr.: Cl %, 41.3;  
calc. pour  $C^6H^{10}OCl^2$ : Cl %, 42.0.

#### B. — Action des alcoolates:

L'aldéhyde libre ne se décomposant pas sous l'action des alcoolates, nous n'avons pas eu besoin ici de recourir aux acétals. Le mode opératoire que nous avons reconnu dans tous les cas comme le meilleur est le suivant: On dissout l'aldéhyde dichloré dans 2 à 3 fois de son volume d'alcool, correspondant à l'alcoolate et on refroidit par un mélange réfrigérant glace et sel. L'alcoolate est alors ajouté goutte à goutte, en agitant fortement; il faut veiller, à ce que la température ne dépasse pas  $10^{\circ}$ — $15^{\circ}$ , ce qui donnerait lieu à la formation de résines et diminuerait le rendement en diéther. On engage un léger excès d'alcoolate par rapport à l'aldéhyde dichloré (2.1—2.4 molécules d'alcoolate pour une molécule d'aldéhyde). La concentration en alcoolate ne doit pas être trop élevée: c'est ainsi, que pour 2 gr. de sodium nous prenons 50—100 cm<sup>3</sup> d'alcool. Une fois tout le chlorure de sodium précipité (2 molécules pour 1 molécule d'aldéhyde), ce qu'on vérifie par pesée, on évapore la presque totalité d'alcool sous vide, on ajoute de l'eau et on extrait le dialcoxy-aldéhyde à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau, séchée sur chlorure de calcium et distillée sous vide. Le rendement moyen en diéther, calculé sur le dichloraldéhyde est de 70—85%.

#### 1<sup>o</sup> Méthyl-2 diméthoxy-2-3 pentanal:



$E^{12} = 67$ ;  $d_4^{18.5} = 0.961$ ;  $n_D^{18.5} = 1.4196$ . R.M. exp. = 42.09;  
R. M. calc. = 42.44.

**ANALYSE. — Carbone et hydrogène:**

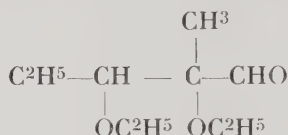
- I. Subst., 0.0451 gr.; CO<sub>2</sub>, 0.1002 gr.; H<sub>2</sub>O, 0.0391 gr. Tr.: C %, 60.6; H %, 9.7.  
 II. Subst., 0.0320 gr.; CO<sub>2</sub>, 0.0704 gr.; H<sub>2</sub>O, 0.0269 gr. Tr.: C %, 60.0; H %, 9.5.

Calc. pour C<sup>8</sup>H<sup>16</sup>O<sup>3</sup>: C %, 60.0; H %, 10.0.

**Dosage des (OCH<sup>3</sup>):**

- I. Subst., 0.1608 gr.; AgJ, 0.4589 gr. Tr.: OCH<sup>3</sup> 37.6%  
 II. Subst., 0.2007 gr.; AgJ, 0.5959 gr. Tr.: OCH<sup>3</sup>, 38.0 %  
 calc. pour C<sup>8</sup>H<sup>16</sup>O<sup>3</sup>: OCH<sup>3</sup> %, 38.8

**2<sup>0</sup> Méthyl-2 diéthoxy-2-3 pentanal.**



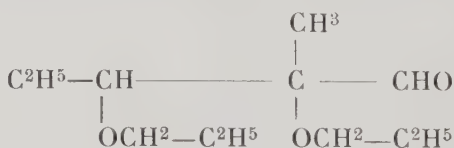
E<sup>12</sup>=81°; d<sub>4</sub><sup>20</sup>=0.931 n<sub>D</sub><sup>20</sup>=1.4200. R. M. exp.=51.13; R. M. calc.=51.68.

**ANALYSE. — Carbone et hydrogène:**

- I. Subst., 0.0357 gr.; CO<sub>2</sub>, 0.0851 gr.; H<sub>2</sub>O, 0.0313 gr. Tr.: C %, 65.0; H %, 9.8.  
 II. Subst., 0.0423 gr.; CO<sub>2</sub>, 0.0999 gr.; H<sub>2</sub>O, 0.0386 gr. Tr.: C %, 64.4; H %, 10.2.  
 Calc. pour C<sup>10</sup>H<sup>20</sup>O<sup>3</sup>: C %, 63.8; H %, 10.6.

**3<sup>0</sup> Méthyl-2 di n. propoxy-2-3 pentanal.**

(on opère avec le n. propylate de soude)



E<sup>12</sup>=104°; d<sub>4</sub><sup>26</sup>=1.919; n<sub>D</sub><sup>26</sup>=1.4241. R.M. exp.=60.04  
 R.M. calc.=60.91

**ANALYSE. — Carbone et hydrogène:**

- I. Subst., 0.0518 gr.; CO<sub>2</sub>, 0.1292 gr.; H<sub>2</sub>O, 0.0491 gr. Tr.: C %, 68.0; H %, 10.6.  
 II. Subst., 0.0451 gr.; CO<sub>2</sub>, 0.1123 gr.; H<sub>2</sub>O, 0.0435 gr. Tr.: C %, 67.9; H %, 10.8.  
 Calc. pour C<sup>12</sup>H<sup>24</sup>O<sup>3</sup>: C %, 68.6; H %, 11.2.

Ces trois dialcoxy-aldéhydes sont des liquides incolores, d'odeur anisée, légèrement camphrée. Ils sont stables à la conservation; au chauffage, la décomposition commence vers 120° à 130°. Ils sont résistants à l'action des alcalis, mais moins résistants à l'action des acides. L'acide nitrique réagit après quelques minutes à froid et l'acide chlorhydrique réagit à chaud. L'acide sulfurique, même dilué avec son volume d'eau, réagit déjà à froid. On constate un noircissement et apparition d'une odeur butyrique.

Le réactif de Schiff donne après 1 à 2 jours la coloration violette caractéristique des aldéhydes, se différenciant nettement de la couleur rouge-violacée de la fuchsine non décolorée pure à même concentration, ou de la fuchsine régénérée à partir du réactif de Schiff par addition de quelques gouttes de pyridine. Nous préparons le réactif d'après une modification de Guyon (1), en versant 20 cm<sup>3</sup> de solution de bisulfite de sodium à 30° Bé dans un litre de solution de fuchsine à 0,1%, et en ajoutant 10 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré, une fois la décoioration presque achevée. On laisse reposer la solution pendant quelques jours, avant de l'employer.

Pour la réaction de Tollens, nous employons le réactif modifié par Einhorn (2), qu'on prépare de la façon suivante: 12 gr. de nitrate d'argent dissous dans un litre d'eau, sont additionnés de 20 gr. de soude à 25%; on ajoute ensuite 52 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque. En ajoutant quelques gouttes de substance à 2-3 cm<sup>3</sup> de réactif, nous constatons après quelques minutes un léger dépôt d'argent métallique, et après 1—2 jours formation d'un miroir; celui-ci se forme immédiatement par un léger chauffage.

Le réactif de Fehling est lui aussi réduit, mais seulement après ébullition prolongée.

Dans ces essais nous avons employé les échantillons les plus purs de nos dialcoxy-aldéhydes, c'est-à-dire, ne renfermant, que des traces insignifiantes de chlore. D'autre part, nous les avons répété avec les produits, récupérés et provenant de l'hydrogénation ou oxydation par l'oxyde d'argent humide; dans tous ces cas les résultats ont été positifs.

Par contre, nous ne sommes par arrivés à obtenir de dérivés solides. La combinaison bisulfitique ne se fait pas, de même, les

---

1) Guyon, C. R., 1887, t. 105, p. 1182.

2) Einhorn, Ber., 1893, t. 26, p. 454.

réactifs courants des aldéhydes, comme la phénylhydrazine, chlorhydrate de semi-carbazide, hydroxylamine, ne donnent rien.

Pour ces différents essais, nous avons opéré de la façon suivante:

**Phénylhydrazine :** A la substance dissoute dans l'alcool ou l'acide acétique glacial, on ajoute un léger excès de phénylhydrazine dissoute dans son volume d'acide acétique à 50% ou dilué au plus de 3 fois son volume d'eau, et on chauffe au bain-marie. Dans d'autres essais, nous avons fait réagir la phénylhydrazine dissoute dans l'acide acétique 50% ou glacial, directement sur la substance et avons chauffé. Nous avons aussi essayé de dissoudre la substance dans l'acide acétique glacial et de faire réagir la phénylhydrazine sans solvant; l'insuccès a été complet malgré toutes les variantes.

**P. Nitrophénylhydrazine :** On dissout la substance dans l'alcool ou l'acide acétique glacial, puis on ajoute une solution de phénylhydrazine dans l'acide acétique 40% (1 partie de base dans 30 parties d'acide). Nous avons aussi essayé l'emploi de la base dissoute dans l'acide acétique glacial. Les résultats ont été négatifs comme ci-dessus.

**Hydroxylamine :** Nous employons comme réactif une solution aqueuse d'une molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine et de  $\frac{1}{2}$  molécule de carbonate de soude. La substance est dissoute dans l'alcool méthylique. Même après un repos de 8 jours, il n'y a pas de réaction. Nous essayons aussi une ébullition de quelques heures au bain-marie avec du chlorhydrate d'hydroxylamine et du carbonate de barium sec en milieu alcoolique, l'insuccès est le même.

**Semi-carbazide :** Nous avons opéré de différentes façon  
1° dissolution du chlorhydrate de semi-carbazide dans très peu d'eau et addition de la quantité théorique (molécule à molécule) d'acétate de potassium alcoolique, puis addition de la substance, d'alcool et d'eau jusqu'à dissolution complète. Même après 2 mois de repos la semi-carbazone ne se forme pas.

2° action du chlorhydrate de semi-carbazide dissout dans très peu d'eau sur une solution chaude de la substance dans l'acide acétique glacial, ou sur une solution alcoolique de la substance. Dans tous ces divers cas, nous avons essayé aussi de précipiter

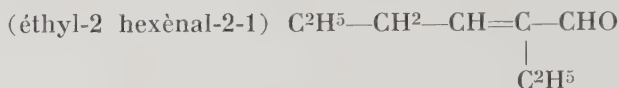
la semi-carbazone par addition d'eau, refroidissement, ou bien évaporation sous vide, à sec, suivie d'une extraction à l'éther.

Nous avons essayé, par ailleurs, de préparer un alcool secondaire correspondant à nos dialcoxy-aldéhydes, en les mettant en réaction avec le bromure d'éthyl-magnésium; nous avons constaté un fort échauffement, à l'introduction de l'alcoxy-aldéhyde dans le magnésien, mais la réaction n'est pas nette; nous avons obtenu avec un très mauvais rendement, un mélange des produits provenant principalement de la décomposition de la matière première, et ne sommes pas arrivés à les analyser.

---

## CHAPITRE V.

## Dérivés de l' $\alpha$ -ethyl $\beta$ -propyl acroléïne



Ayant à notre disposition des grandes quantités de ce produit, provenant de la Grasseli Chem. Co, c'est sur cet aldéhyde, que les travaux ont été les plus poussés, tant pour la préparation des dérivés que pour l'étude de leurs propriétés: Le produit industriel brut se présente sous l'aspect d'un liquide jaune, d'odeur caractéristique (odeur butylique, mais rappelant un peu l'essence de citron). Nous soumettons ce produit à une distillation fractionnée:

|                                                                                        |   |                  |                   |
|----------------------------------------------------------------------------------------|---|------------------|-------------------|
| 50 cm <sup>3</sup> de produit brut<br>(p=739 mm.) donnent<br>la répartition ci-contre: | { | 90°—150°         | 2 cm <sup>3</sup> |
|                                                                                        |   | 150°—160°        | 2,5               |
|                                                                                        |   | 160°—165°        | 4,5               |
|                                                                                        |   | 165°—168°        | 6,5               |
|                                                                                        |   | 168°—173°        | 30                |
|                                                                                        |   | 173°—176°        | 1                 |
|                                                                                        |   | résidu           | 1,5               |
|                                                                                        |   | <hr/>            |                   |
|                                                                                        |   | 48,0 (perte=4%). |                   |

Vers 175°—180°, on constate un début de décomposition. La fraction 168—173 est alors redistillée sous vide:  $E^{13}=59^{\circ}$ —60°. Sur d'autres fractions, nous avons fait directement une distillation sous vide; nous avons engagé

|                                                                          |                          |                               |
|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| 300 cm <sup>3</sup> (p=13 mm.)<br>et obtenu la répartition<br>ci-contre. | 30°                      | 6 cm <sup>3</sup> (2 couches) |
|                                                                          | 30°—40°                  | 1 cm <sup>3</sup>             |
|                                                                          | 40°—50°                  | 2                             |
|                                                                          | 50°—55°                  | 3,5                           |
|                                                                          | 55°—61°                  | 235,5                         |
|                                                                          | 61°—64°                  | 35                            |
|                                                                          | résidu                   | 11,5                          |
|                                                                          | <hr/> 294,5 (perte 1,8%) |                               |

La fraction 55°—61° est redistillée;  $E^{13}=58^{\circ}$ —60°;

$d_4^{22}=0.859$ ;  $n_D^{22}=1.4518$ ; R.M. exp.=39.54

R.M. calc. = 38.69.

Ce chiffre trop élevé pour la réfraction moléculaire expérimentale, s'explique par la structure de notre aldéhyde, qui possède une double liaison conjuguée, d'où exaltation du pouvoir réfringent.

### A. — Action des halogènes.

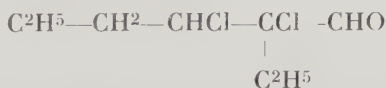
a) **Chlore:** Nous faisons passer un courant de chlore sec dans l'aldéhyde.

1° **sans solvant:** Nous ne refroidissons pas extérieurement et opérons à la lumière du soleil;  $t^{\circ}$  initiale=17°; le chlore est fortement absorbé et la température monte jusqu'à 90°. La fin de la réaction est marquée par la baisse de température. Nous distillons sous vide. A 80°—98° (s. 13 mm.), il passe un liquide légèrement jaunâtre, le résidu étant constitué par une petite quantité d'une résine brune. Par redistillation on a  $E^{13}=93^{\circ}$ —97°.

2° **avec solvant:** Nous opérons à l'obscurité, en milieu chloroformique et en maintenant la température au voisinage de 0°: la réaction est dans ce cas plus lente et le rendement n'est pas nettement augmenté. Pour nos préparations ultérieures de dérivé dichloré, nous avons opéré sans solvant, en mettant simplement le flacon contenant l'aldéhyde, dans l'eau glacée. Le rendement en aldéhyde dichloré, calculé sur l'aldéhyde non saturé, est de 92—96%.

### Dichlor $\alpha$ -éthyl $\beta$ -n. propylacroléine.

(éthyl-2 hexanal-2-1)



$d_4^{21}$  1,107;  $n_D^{21}$  1,4622; R.M. exp. 48,93; R.M. calc.—48.89

#### ANALYSE. — Dosage du chlore:

Subst., 0.1731 gr.; AgCl, 0.2539 gr. Tr.: Cl %, 36.5

calc. pour  $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{OCl}_2$ : Cl %, 36.0.

La substance fraîchement distillée possède une odeur camphrée; le produit abandonné pendant quelques temps à lui-même prend une odeur d'acide chlorhydrique. Toutefois la décomposition

n'est pas accentuée, et en lavant le produit abandonné pendant plusieurs jours avec de l'eau carbonatée, sa teneur en chlore (après redistillation sans fractionnement), n'est pas diminuée. C'est l'aldéhyde dichloré le plus stable que nous ayons rencontré; c'est ainsi qu'il résiste facilement à l'attaque des divers agents de déchloration courants, que nous lui avons fait subir:

**H<sub>2</sub>O seule et H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>CaO:** Le dérivé dichloré (10 gr.) est agité avec 20 cm<sup>3</sup> d'eau; il n'y a pas d'élévation de température. Nous ajoutons ensuite 5 gr. de chaux vive et chauffons pendant 2 h. au reflux. Nous décantons, desséchons sur CaCl<sub>2</sub> et distillons sous vide. Nous récupérons l'aldéhyde dichloré non transformé.

**H<sub>2</sub>O et KOH:** Nous agitons 20 gr. du dérivé dichloré avec de l'eau et décantons à plusieurs reprises, jusqu'à ce que l'eau ne présente plus aucune réaction acide. Ensuite, nous ajoutons 20 cm<sup>3</sup> de potasse à 5%, le produit est alors traité comme précédemment et identifié comme étant l'aldéhyde dichloré de départ.

**Acétate de soude:** Nous chauffons 25 gr. de la substance avec 31 gr. d'acétate de soude (1 mol. d'aldéhyde et 2½ mol. d'acétate) en solution d'acide acétique glacial, (100 cm<sup>3</sup>) pendant 2½ au bain-marie. Le produit ne subit presque aucune transformation. Il en est de même, en chauffant au feu nu, à l'ébullition de l'acide acétique; les têtes de distillation renferment en effet, 32,2% Cl, contre 36,0% pour le dérivé dichloré et 21,8 pour le dérivé monochloré.

**Diméthylaniline:** 20 gr. de la substance sont chauffés avec 37 gr. de diméthylaniline (1 mol. d'aldéhyde et 2½ mol. de base) pendant 2 h. à 100° -150° et ½ h. à l'ébullition (200°). Nous refroidissons, ajoutons la quantité calculée de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dilué et faisons un entraînement à la vapeur d'eau, qui emmène le dérivé aldéhydique seul. Par extraction et distillation on récupère le produit non transformé.

Au chauffage, il subit une très légère décomposition à 110° à 120°, décomposition, qui ne s'accroît que vers 130°.

Il ne donne pas de réaction avec les réactifs courants des aldéhydes, mais forme néanmoins à chaud un miroir d'argent avec le réactif de Tollens, et recoloré, après un certain temps, le réactif de Schiff; il réduit la liqueur de Fehling après une ébullition prolongée.

b) **Brome:** L'addition de brome sur l' $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -propylacroléine a déjà été effectuée par différents auteurs (1) dans le but de doser la double liaison de l'aldéhyde non saturé. Mais le dérivé dibromé n'a pas été décrit et les auteurs ne mentionnent pas son manque de stabilité. Nous avons opéré en solution chloroformique; le brome dilué est ajouté goutte à goutte à l'aldéhyde, sous refroidissement extérieur et agitation mécanique; on a décoloration. Quand la solution est devenue jaune-foncé (à ce moment on a ajouté sensiblement la quantité de brome — 26 gr. pour 20 gr. d'aldéhyde — nécessaire pour former le dérivé dibromé), on arrête l'addition. Le chloroforme est alors distillé sous vide, en laissant passer un courant de CO<sub>2</sub> au lieu d'air par le capillaire. Nous avons ensuite cherché à distiller le produit sous 10 mm., mais la décomposition est violente, avec formation des vapeurs blanches acides et résinification complète. Il en est de même en faisant une distillation sous 1 mm. Nous essayons aussi de séparer le produit par entraînement à la vapeur d'eau: Une faible partie de la substance semble passer sans décomposition, mais déjà pendant l'évaporation de l'éther employé pour reprendre l'aldéhyde dibromé aux eaux d'entraînement, la résinification se produit. Le produit brut abandonné à l'air, ou même dans une atmosphère de CO<sub>2</sub>, subit la résinification dans un temps très court. Nous nous sommes donc trouvés dans l'impossibilité d'analyser directement le dérivé dibromé, et avons effectué l'analyse par la préparation même de la substance. Nous ajoutons goutte à goutte une solution titrée de brome dans le chloroforme à l'aldéhyde jusqu'à coloration jaune; le virage n'est toutefois pas très net.

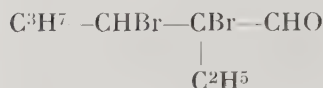
**Solution titrée du brome:** correspondant à 60.93 gr. Br. par 250 cm<sup>3</sup> de solution.

- I. substance, 1.7940 gr.; ajouté 9.25 cm<sup>3</sup> solution: 2.2546 gr. Br. théoriquement il faudrait: 2.2753 gr. Br.
- II. substance, 2.4521 gr.; ajouté 12.61 cm<sup>3</sup> solution: 3.0734 gr. Br. théoriquement il faudrait: 3.1099 gr. Br.

Le corps fraîchement préparé possède une odeur camphrée très marquée et malgré le manque d'une analyse directe, nous pou-

1) Raupenstrauch, Monatshefte, 1887, t. 8, p. 113. Bauer, Monatshefte, 1904, t. 25, p. 8; Kadera, Monatshefte 1904, t. 25, p. 338; Gorham, Monatshefte 1905, t. 26, p. 75.

vons le considérer comme dibrom  $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -propylacroléine (éthyl-2 dibrom-2-3 hexanal)



### B. — Action de la potasse alcoolique sur l'aldéhyde dichloré.

Nous ajoutons goutte à goutte à 20 gr. d'aldéhyde, une solution diluée de potasse dans l'alcool méthylique en refroidissant et agitant. Après une nuit de repos, nous filtrons le chlorure de potassium formé, et évaporons l'alcool sous vide. La substance est extraite à l'éther, lavée à l'eau et desséchée sur chlorure de calcium. L'éther est ensuite évaporé et le résidu est redistillé. La substance bout à  $85^{\circ}$ — $90^{\circ}$  (sous 12 mm.)

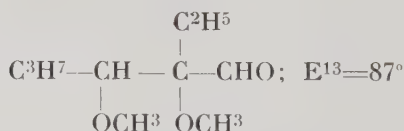
$$d_4^{18}=0,948; \quad n_D^{18}=1,4300. \quad \text{R.M. exp.}=51,22;$$

On constate encore sur cette substance une légère absorption de brome, ce qui démontre la présence de faibles quantités de dérivé monochloré non saturé. Toutefois la réaction est nettement orientée vers la formation de diéther et nous passons à l'action des alcoolates, selon un mode opératoire identique à celui décrit pour l' $\alpha$ -méthyl  $\beta$ -éthylacroléine.

### C. — Action des alcoolates sur le dichlor aldéhyde.

C'est ainsi que nous avons obtenu les dialcoxy-aldéhydes suivants:

#### <sup>10</sup> Ethyl-2 diméthoxy-2-3 hexanal.



$$d_4^{16}=0,947; \quad n_D^{16}=1,4304 \quad \text{R.M. exp.}=51,34; \\ \text{R.M. calc.}=51,67.$$

ANALYSE. — Carbone et hydrogène:

I. Subst., 0,0511 gr.; CO<sub>2</sub>, 0,1197 gr.; H<sub>2</sub>O, 0,0489 gr. Tr.: C %, 63,9; H %, 10,7.

II. Subst., 0.0429 gr.; CO<sub>2</sub>, 0.1004 gr.; H<sub>2</sub>O, 0.0399 gr. Tr.: C %, 63.8; H %, 10.4.

Calc. pour C<sup>10</sup>H<sup>20</sup>O<sup>3</sup> : C %, 64.2; H %, 10.6.

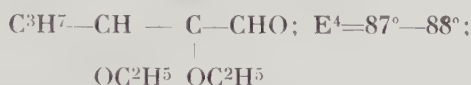
Dosage OCH<sup>3</sup>:

Subst. 0.1632 gr.; AgJ, 0.3931 gr. Tr.: OCH<sup>3</sup> %, 31.8.

calc. pour C<sup>10</sup>H<sup>20</sup>O<sup>3</sup> : OCH<sup>3</sup> %, 33.0.

## 2<sup>o</sup> Ethyl-2 diétoxy-2-3 hexanal.

C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>



$d_4^{21}=0,909$ ;  $n_D^{21}=1,4269$  R.M. exp.=61.08;

R.M. calc. =60.91.

ANALYSE. — C et H:

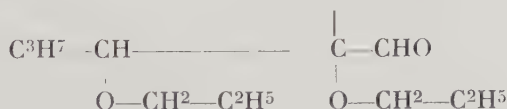
I. Subst., 0.0402 gr.; CO<sub>2</sub>, 0.0977 gr.; H<sub>2</sub>O, 0.0374 gr. Tr.: C %, 66.3; H %, 10.4.

II. Subst., 0.0350 gr.; CO<sub>2</sub>, 0.0852 gr.; H<sub>2</sub>O, 0.0332 gr. Tr.: C %, 66.4; H %, 10.6.

Calc. pour C<sup>12</sup>H<sup>24</sup>O<sup>3</sup> : C %, 66.6; H %, 11.1.

## 3<sup>o</sup> Ethyl-2 di n. propoxy-2-3 hexanal.

C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>



$\text{E}^3=97^\circ$ ;  $d_4^{20}=0.915$ ;  $n_D^{20}=1.4350$ . R.M. exp.=69.63

R.M. calc. =70.15

ANALYSE. — C et H:

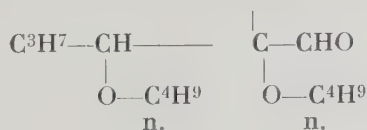
I. Subst., 0.0510 gr.; CO<sub>2</sub>, 0.1285 gr.; H<sub>2</sub>O, 0.0488 gr. Tr.: C %, 68.7; H %, 10.7.

II. Subst., 0.0385 gr.; CO<sub>2</sub>, 0.0970 gr.; H<sub>2</sub>O, 0.0372 gr. T.: C %, 68.7; H %, 10.8.

Calc pour C<sup>14</sup>H<sup>28</sup>O<sup>3</sup> : C %, 68.8; H %, 11.5.

## 4<sup>o</sup> Ethyl -2 di n. Butoxy-2-3 hexanal.

C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>



Le produit distillé sous le vide de la pompe à diffusion (1 mm.) se décompose. (Vers 70°-80°.) On mesure la réfraction moléculaire du produit brut:

$d_4^{20}$  0.919;  $n_D^{20}$  1.4380; R.M. exp. 77.75; R.M. calc. = 79.38. La substance n'a pu être obtenue à un état de pureté suffisant pour donner une analyse satisfaisante.

**Action du phénate de soude:** La réaction est ici beaucoup moins aisée que dans le cas des alcoolates. Nous chauffons pendant 3-4 h. à 50°-80°, 20 gr. d'aldéhyde dichloré avec du phénate dans un excès de phénol fondu comme solvant. (6 gr. de sodium et 100 gr. de phénol.) Après refroidissement l'excès de phénol est éliminé par la potasse. La substance obtenue par extraction avec l'éther, possède une odeur anisée et paraît être analogue aux diéthers précédents. Mais elle est impure et ne donne pas de résultats analytiques satisfaisants. A la distillation sous le vide de la pompe à diffusion (1 mm.), il y a décomposition.

Tous ces diéthers présentent les propriétés analogues à celles des diéthers dérivant de l' $\alpha$ -méthyl  $\beta$ -éthyl acroléine décrite ci-avant.

C'est sur l'éthyl-2 diméthoxy-2-3 hexanal qu'ont été effectués les essais d'hydrogénation et d'oxydation ci-après:

**1. Hydrogénation catalytique** à froid et à pression ordinaire, par l'hydrogène moléculaire.

1° **Sur palladium** (selon Skita): 4 gr. de substances sont dissous dans 20 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique et additionnés de 3 cm<sup>3</sup> d'une solution à 1% de chlorure de palladium; on introduit ensuite une solution de 50 mg. de gomme arabique dans 1 cm<sup>3</sup> d'eau et met à la secoueuse sous atmosphère d'hydrogène et sous une pression de 1-2 m. d'eau; l'absorption est nulle; il en est de même en remplaçant l'alcool par l'acide acétique glacial.

2° **Sur platine.** a) Nous essayons tout d'abord l'action d'un platine colloïdal préparé par le procédé de Skita et Meyer (L. C.) 1 gr. de chloroplatinite de potassium et 1 gr. de gomme arabique, sont additionnés de 48.2 cm<sup>3</sup> de soude n. 10 et portés à ébullition jusqu'à coloration brun-foncé; c'est par action de l'hydrogène sur cette solution que le platine colloïdal se forme. 2 gr. de substance sont dissous dans 25 cm<sup>3</sup> d'alcool et additionnés de 20 cm<sup>3</sup> de la solution colloïdale au-dessus. Après 3 heures d'agitation avec l'hydrogène, l'absorption est nulle.

b) Nous utilisons le noir de platine préparé selon Loew: (L. C.) 10 gr. de chlorure de platine sont dissous dans un poids égal d'eau et additionnés de 15 gr. de formol commercial; on refroidit à la glace et ajoute peu à peu et en agitant 10 gr. de KOH 50%. On abandonne pendant la nuit et on filtre. On lave plusieurs fois avec peu d'eau tout d'abord puis à grande eau. On sèche dans un dessiccateur à vide sulfurique.

Nous dissolvons 5 gr. de substance dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial et ajoutons 0.5 gr. de noir de platine préparé comme au-dessus. Nous observons tout d'abord une légère absorption d'hydrogène (30 cm<sup>3</sup>), mais celle-ci s'arrête très rapidement. On régénère le catalyseur par chauffage à 160–180° (1 minute env.) et l'on recommence l'absorption qui est alors de 25 cm<sup>3</sup> d'hydrogène et ainsi de suite. Après une vingtaine de régénération, l'absorption s'arrête presque aussitôt commencée. Nous perdons beaucoup de produit par les décantations répétées et finalement par distillation; nous ne retrouvons que de faibles quantités du produit initial non transformé.

De nombreuses variantes de détail des conditions ci-avant n'ont pas amené à des résultats positifs.

L'activité des catalyseurs au palladium et au platine préparés par nous, a été, bien entendu, vérifiée par l'hydrogénation d'autres substances, et s'est montrée satisfaisante: (sur palladium colloïdal: passage de l'acide cinnamique à l'acide dihydrocinnamique; sur platine colloïdal: passage de l'isophorone à la dihydroisophorone; sur noir du platine: passage du benzaldéhyde à l'alcool benzylique).

## 2 Essai de réduction par l'hydrogène naissant.

5 gr. de substance sont dissous dans 40 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu et additionnés assez rapidement de 8 gr. de sodium. La vitesse de dissolution du métal baissant rapidement, on rajoute à deux reprises 10 cm<sup>3</sup> d'alcool; pendant toute l'opération, l'alcool est maintenu à l'ébullition, par chauffage au bain-marie. Après refroidissement, on dilue dans une forte quantité d'eau, on extrait à l'éther, et dessèche la solution étherée sur sulfate de sodium. Après évaporation de l'éther, on soumet à une distillation fractionnée sous vide: la majeure partie passe à 58°–65° sous 13 mm. et a les propriétés générales d' $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -propyl acroléine. (P. E., odeur, absorption de brome, recoloration des réactifs de Schiff, densité).

Par ailleurs la semi-carbazone préparé en milieu hydroalcoolique avec le chlorhydrate de semicarbazide et acétate de potassium est bien la semicarbazone d' $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -propylacroléine (P. F.=143"), préparé déjà par Grignard et Fluchaire. (L. C.) Les queues de distillation très faibles, présentent aussi le caractère aldéhydique.

En milieu acide, la substance est trop peu stable, pour qu'on puisse envisager une réduction dans ces conditions.

### 3<sup>o</sup> Oxydation.

1<sup>o</sup> 15 gr. de substance et 45 gr. de nitrate d'argent sont additionnés de 90 cm<sup>3</sup> d'eau et de l'alcool méthylique jusqu'à dissolution complète; nous ajoutons ensuite peu à peu et en agitant 15 gr. de soude dans 200 cm<sup>3</sup> d'eau. L'oxyde d'argent ainsi formé ne réagit pas avec l'aldéhyde: il n'y a aucune réduction en argent métallique.

2<sup>o</sup> 3.5 gr. de substance sont introduits dans un réactif constitué par: 12 gr. de nitrate d'argent dans 1 l. d'eau, 20 gr. de soude à 25% et 52 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque. En laissant reposer 18 h. on observe une très légère réduction de l'oxyde d'argent; par un chauffage de 8 h. au bain-marie, on a formation nette d'un miroir d'argent.

On extrait alors à l'éther l'aldéhyde non transformé, l'acide devant se trouver à ce moment à l'état de sel; puis on acidifie par l'acide sulfurique dilué et on extrait à nouveau à l'éther. La solution étherée desséchée sur sulfate de soude et évaporée abandonne quelques gouttes d'une substance acide, d'odeur grasse; un essai qualitatif de recherche du groupement méthoxyle (selon Zeisel) donne un résultat positif.

3<sup>o</sup> On oxyde la substance par la méthode de Hirst (1), avec de l'acide nitrique  $d=1,42$ ; 4.4 gr. de substance sont additionnés de 40 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique ( $d=1,42$ ) à la température ambiante; on constate après quelques minutes un fort dégagement des vapeurs nitreuses et la température s'élève fortement; lorsque la réaction est calmée, on chauffe encore pendant 2 heures au bain-marie. On distille ensuite l'excès d'acide sous vide (40° sous 9 mm.), en ajoutant de temps en temps de l'eau. Dans le résidu on ne trouve que de l'acide oxalique, qu'on identifie par dissolution dans l'eau chaude, et précipitation de son sel de calcium; que l'on identifie par ses réactions classiques.

---

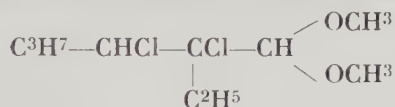
1) Hirst, Soc., 1926, t. 128, p. 353.

Les essais effectués avec les acides nitriques d'autres concentrations ( $d=1,3$ ;  $d=1,2$ ) conduisent au même résultat.

4° Une oxydation par le brome, d'après Purdie et Irvin (1), ne donne pas non plus l'acide correspondant aux dialcoxyaldéhydes: 3.8 gr. de substance sont additionnés de 21.5 gr. d'eau, puis, peu à peu, et en agitant, de 10.6 gr. de brome. La température du mélange s'élève; on laisse pendant 18 h. sur la secoueuse; on évapore l'excès de brome au bain-marie, et on fixe l'acide bromhydrique présent par addition d'oxyde d'argent. On filtre, et précipite l'excès d'argent par l'hydrogène sulfureux; après filtration, on concentre la solution et on fait une extraction à l'éther. Le produit obtenu par évaporation de l'éther, est une huile épaisse, jaune, renfermant le brome, et ne représentant pas un produit homogène.

#### D. Acétals de l' $\alpha$ -éthyl $\beta$ -n. propyl acroléïne.

##### 1° Diméthylacétal du éthyl-2 dichlor-2-3 hexanal



Nous obtenons par un chauffage de 4 h. de l'aldéhyde libre avec de l'alcool méthylique +1% de HCl (les proportions employées ont été les mêmes que pour l'acétal de l'aldéhyde tiglique dichloré). Nous avons un rendement de 31% en acétal, calculé sur l'aldéhyde de départ.  $E^{18}=118^\circ$ .

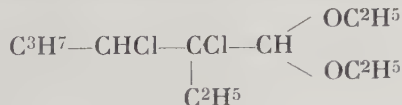
$d_4^{21} = 1.091$ ;  $n_D^{21} = 1.4618$ . R.M. exp. = 61.26  
R.M. calc. = 61.40.

ANALYSE. — Dosage de  $\text{---OCH}^3$ :

Subst., 0.1713 gr.; AgJ, 0.3200 gr. Tr.:  $\text{---OCH}^3$  %, 24.7

calc. pour  $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O}^2\text{Cl}^{12}$ :  $\text{OCH}^3$  %, 25.5.

##### 2° Diéthylacétal d'éthyl-2 dichlor-2-3 hexanal



Nous l'avons préparé par l'action d'orthoformiate d'éthyle en milieu alcoolique avec quelques gouttes de HCl aqueux comme

1) Purdie et Irvin, Soc., 1903, t. 83, p. 1033.

catalyseur. Les proportions sont les mêmes que pour le diéthyl-acétal de l'aldéhyde tiglique dichloré. Nous laissons reposer pendant 24 h. à la température ordinaire.  $E^{11}=127$ ;

$$d_4^{24}=1.043; n_D^{24}=1.4532. \text{ R.M. exp. } -70.29;$$

R.M. calc. 70.63.

**ANALYSE. — Dosage de ( $-\text{OC}^2\text{H}^5$ ):**

I. Subst., 0.2215 gr.; AgJ, 0.3655 gr. Tr.:  $\text{OC}^2\text{H}^5$  %, 31.7

II. Subst., 0.1850 gr.; AgJ, 0.3024 gr. Tr.:  $\text{OC}^2\text{H}^5$  %, 31.4

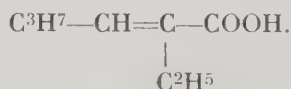
calc. pour  $\text{C}^{12}\text{H}^{24}\text{O}^2\text{Cl}^2$  :  $\text{OC}^2\text{H}^5$  %, 33.2.

L'action de méthylate de soude sur ces deux acétals a été effectuée de façon tout à fait analogue à la réaction avec les acétals de l' $\alpha$ -méthyl  $\beta$ -éthyl acroléine dichloré, décrite ci-avant et nous n'avons pour ainsi dire pas de transformation en dérivé monohalogéné après un chauffage de 4 jours.

### E. Acides correspondants à l' $\alpha$ -éthyl $\beta$ -propyl acroléine et son dérivé dichloré.

L'oxydation directe des dialcoxy-aldéhydes n'ayant pas donné de résultat satisfaisant, nous rappelons que nous avons cherché à obtenir le di-alcoxy-acide par une voie détournée, et nous avons préparé dans ce but l'acide  $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -propyl acrylique et son dérivé dichloré.

**<sup>10</sup> Acide  $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -propyl acrylique**  
(éthyl-2 hexénoïque-2-1).



Nous préparons cet acide à partir d' $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -propyl acroléine, par oxydation de ce dernier avec de l'oxyde d'argent humide suivant Delépine et Bonnet (1) 10 gr. d'aldéhyde sont additionnés d'une solution de 45 gr.  $\text{AgNO}_3$  dans 100  $\text{cm}^3$  d'eau. Nous ajoutons de l'alcool méthylique jusqu'à disparition de trouble. Ensuite nous introduisons goutte à goutte et en agitant, une solution de 14.5 gr.  $\text{NaOH}$  dans 195  $\text{cm}^3$  d'eau. On filtre; l'aldéhyde non transformé est éliminé par une extraction à l'éther; l'acide se trouvant à ce moment à l'état de sel, est en effet insoluble dans ce solvant; on

1) Delépine et Bonnet, C. R., 1909, t. 149, p. 39.

acidifie ensuite et extrait l'acide à l'éther. Après dessiccation sur sulfate de soude de la solution étherée, distillation et rectification, la substance bout à  $E^3=107^{\circ}-108^{\circ}$ . Elle a une odeur grasse et désagréable. Obtenu 6 gr., soit rendement en acide calculé sur l'aldéhyde=53%.

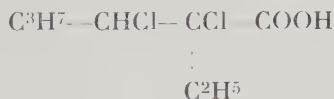
$d_4^{20.5}=0.938$ ;  $n_D^{20.5}=1.4590$ . R.M. exp.=42.44; R.M. calc.=40.22. la différence s'explique comme dans le cas d'aldéhyde correspondant, par la présence dans la molécule d'une double liaison conjuguée, qui exalte le pouvoir réfringent. Pour analyser l'acide, nous avons préparé son sel d'argent. (Celui-ci a été déjà obtenu par Kadera (1), qui l'a préparé dans un but d'identification de l' $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -propyl acroléine, mais directement à partir de cet aldéhyde, et sans isoler l'acide lui-même.) Pour cela, nous ajoutons à l'acide de la potasse aqueuse, tout en laissant un léger excès d'acide; nous extrayons cet excès à l'éther et la solution aqueuse est évaporée à sec. Le sel de potassium ainsi obtenu est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Nous le mettons en solution concentrée dans l'eau et ajoutons un excès de nitrate d'argent; il se forme un précipité blanc de sel d'argent qui, filtré et séché donne :

#### ANALYSE. — Dosage de l'Ag:

- I. Subst., 0.1068 gr.; Ag, 0.0468 gr. Tr.: Ag %, 43.8.  
 II. Subst., 0.1851 gr.; Ag, 0.0807 gr. Tr.: Ag %, 43.6.  
 calc. pour  $C^8H^{13}O^2Ag$  : Ag %, 43.3.

#### 2° Acide dichlor $\alpha$ -éthyl $\beta$ -propyl acrylique

(éthyl-2 dichlor-2-3 hexanoïque).



Nous l'avons obtenu par chloruration directe à froid et en milieu chloroformique de l'acide non saturé (5 gr. d'acide dans 100 cm<sup>3</sup> de chloroforme). C'est une huile jaunâtre extrêmement dense, se prenant en masse gélatineuse dans un mélange réfrigérant. (Glace et sel.)  $E^4=134^{\circ}$ , pendant la distillation il y a une légère résinification.

1) Kadera, Monatshefte, 1904, t. 25, p. 338.

ANALYSE. — Dosage de Cl:

- I. Subst., 0.1223 gr.; AgCl, 0.1596 gr. Tr.: Cl %, 32.3.  
II. Subst., 0.1551 gr.; AgCl, 0.2045 gr. Tr.: Cl %, 32.6.  
calc. pour  $C^8H^{14}O^2Cl^2$  : Cl %, 33.3.

L'action du méthylate de sodium sur le sel de cet acide donne surtout une résinification et les traces de produit qu'on arrive à extraire du milieu par distillation sous vide poussé présentent un caractère non saturé.

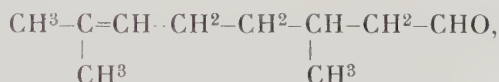
---

## CHAPITRE VI.

### Préparation de produits divers en connection avec les précédents.

A. — **Citronellal.** — Cet aldéhyde est constitué comme l'on sait par un mélange de  $\text{CH}^2=\underset{\text{CH}^3}{\text{C}}-(\text{CH}^2)^3-\underset{\text{CH}^3}{\text{CH}}-\text{CH}^2-\text{CHO}$ ,

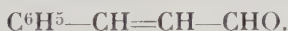
diméthyl-3-7 octènal-7-1 et



diméthyl-3-7 octènal-6-1.

Le produit commercial de la maison Fraenkel et Landau, se présente sous l'aspect d'une huile jaune, épaisse, dont la majeure partie passe à 85°—90° sous 13 mm. à la distillation fractionnée. Nous chlorons à froid 10 gr. d'aldéhyde, en le dissolvant dans 100 cm<sup>3</sup> de chloroforme; on a une forte résinification et le produit est indistillable sous un vide de 2 mm. Il n'est pas non plus entraînable à la vapeur d'eau.

B. — **Aldehyde cinnamique.** — (phényl-3 propènal-2-1)



Nous avons employé l'aldéhyde cinnamique de la maison Schering-Kahlbaum. C'est une huile jaunâtre, d'odeur caractéristique de canelle.  $E^{20}_D=125^\circ-131^\circ$ . Le dérivé dichloré se prépare d'après Naar (1); nous dissolvons 20 gr. d'aldéhyde dans 60 gr. de chloroforme et introduisons le chlore en refroidissant extérieurement. Après évaporation du solvant, il reste un corps solide blanc. Contrairement à Naar (L. C.), qui a trouvé à ce dérivé une odeur désagréable et lacrymogène, nous avons constaté, qu'il possède une odeur tout à fait caractéristique, rappelant absolument

1) Naar, Ber., 1891, t. 24, p. 246.

celle de l'ozone. Mais le composé perd spontanément une partie de son acide chlorhydrique et un dosage de chlore, effectué sur le produit fraîchement préparé, donne un chiffre toujours un peu plus faible, que le chiffre calculé pour le dérivé dichloré. (Calc. pour le dérivé dichloré: Cl %, 34.9, alors que le chiffre le plus élevé que nos analyses nous aient donné est de 33.2 % Cl.)

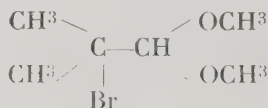
Nous avons essayé néanmoins de préparer l'acétal du dérivé chloré, par chauffage avec de l'alcool méthylique renfermant 1% d'acide chlorhydrique, (20 gr. d'aldéhyde dichloré pour 100 gr. d'alcool), mais nous ne sommes pas arrivés à séparer l'acétal du produit brut, parce que, lui aussi, perd partiellement de l'acide chlorhydrique pendant la distillation. On obtient en effet un mélange qui paraît contenir  $C^6H^5-CHCl-CHCl-CHO$  non trans-

formé,  $C^6H^5-CHCl-CHCl-CH \begin{array}{l} \diagup OCH^3 \\ \diagdown OCH^3 \end{array}$ ,  $C^6H^5-CH=CCl-CHO$

et  $C^6H^5-CH=CCl-CH \begin{array}{l} OCH^3 \\ \diagdown OCH^3 \end{array}$  et on n'arrive pas à trier ces

substances. (La première et la plus importante fraction de distillation renferme en effet 11,7%  $OCH^3$  et 26,2% Cl; la teneur en méthoxy est donc beaucoup plus faible que celle calculée pour un des deux acétals au-dessus; la teneur en chlore par contre représente à peu près la moyenne des teneurs des dites substances. Les queues de distillation sont constituées surtout par l'aldéhyde dichloré, se prenant en masse déjà dans le réfrigérant.)

### C. — Diméthylacétal de l' $\alpha$ -brom isobutyraldéhyde (diméthylacétal du méthyl-brom-2-propanal)



Nous avons préparé ce composé dans le but d'étudier la stabilité de l'acide bromhydrique fixé, vis-à-vis des alcalis. Il a été déjà obtenu par Zeisel et Daniek (1) comme terme intermédiaire dans la préparation de l' $\alpha$ -méthylacroléine. Mais ces auteurs ne l'ont pas décrit de façon précise. Nous l'obtenons par l'action directe du brome sur l'aldéhyde isobutyrique en présence de

1) Zeisel et Daniek, Monatshefte, 1909, t. 30, p. 727.

marbre. Comme solvant nous avons employé l'alcool méthylique et avons eu en même temps que l'action du brome, l'acétalisation. Nous avons constaté, qu'il faut laisser reposer le produit de la réaction au moins une nuit; faute de cette précaution on obtient un mélange d'aldéhyde libre et d'acétal. Nous avons eu un rendement en acétal, calculé sur l'isobutyraldéhyde, de 45—50%. C'est un liquide incolore d'odeur camphrée;  $E^{28} = 69^0$ ;  $E^{13} = 54^0 - 55^0$ .

$d_4^{22.5} \quad 1.281$ ;  $n_D^{22.5} \quad 1.4468$ . R.M. exp.  $\cdot 41.07$ ;

R.M. calc.  $\quad 40.96$

**ANALYSE. — Dosage du brome:**

Subst., 0.1507 gr.; AgBr, 0.1441 gr. Tr.: Br %, 40.7.

calc. pour  $C^6H^{13}O^2Br$  : Br %, 40.4.

**Action des alcalis.** 1. Nous chauffons pendant 8. h. au bain-marie 5 gr. d'acétal avec 25 cm<sup>3</sup> de potasse aqueuse à 10%; et ne constatons pas de transformation. Il en est de même avec une potasse à 20 et 30%.

2. Nous chauffons 3 heures au bain-marie 5 gr. d'acétal avec 2,5 gr. de potasse dissoute dans 25 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique et n'avons pas non plus de réaction.

3. En faisant réagir sur 5 gr. d'acétal, 2,5 gr. de la potasse solide pulvérisée au bain-marie; nous n'avons pas de réaction. Celle-ci survient seulement en élevant la température à 120°—140°, et on obtient l'acétal de l' $\alpha$ -méthylacroléïne, mais le rendement en celle-ci est fort mauvais et même après 4 heures de chauffe, nous retrouvons dans les queues de distillation, une forte quantité de dérivé bromé non transformé.

---

## DEUXIÈME PARTIE

### Dérivés cétoniques.

---

#### A. — Dérivés de la Méthylvinylcétone (buténone-3-2) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$

Nous la préparons d'après la méthode de Wohl et Prill (1) : 300 gr. d'acétone sont mélangés avec 100 gr. de formaldéhyde à 35% et on y ajoute 4 cm<sup>3</sup> NaOH n/1; on abandonne jusqu'à disparition du formaldéhyde, ce que l'on vérifie par l'absence de réaction colorée avec la résorcine potassique (durée environ 4 heures). On neutralise exactement avec de l'acide chlorhydrique n/1 et l'on distille l'excès d'acétone au bain-marie à 80°—85°. Le résidu est formé d'alcool cétonique brut  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ ; pour le déshydrater, on le distille au bain d'huile avec 4 gr. de chlorure de zinc. Le distillat est séché au carbonate de potassium qui provoque la séparation en deux couches; la couche supérieure est décantée et la cétone non saturée est desséchée sur sulfate de sodium.  $E=80^\circ$ .

#### Méthylvinylcétone dichlorée (dichlor-3-4 butanone-2) $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CO}-\text{CH}_3$

Le dérivé dichloré a été déjà préparé par une voie détournée (2) à partir du dichloracroléine et du diazométhane et ceci dans le but de préparer la méthylvinylcétone; à l'époque où Schlotterbeck réalisait cette réaction, l'accès de cette cétone était en effet difficile. L'auteur mentionne, que sous une pression de 0,2 mm., il a distillé le dérivé dichloré au bain-marie maintenu à 30°—40°. Nous avons préféré, en raison de la commodité de la préparation de la méthylvinylcétone selon Wohl, chlorer directement celle-ci. Nous avons effectué l'opération en milieu chloro-

---

1) Wohl et Prill, Ann. 1924, t. 440, p. 142.

2) Schlotterbeck, Ber., 1909, t. 4, p. 2564.

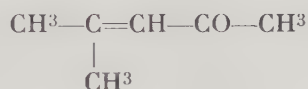
formique, en maintenant la température au voisinage de 0° (10 gr. de cétone dissoute dans 50 cm<sup>3</sup> de chloroforme). Le dérivé dichloré ainsi obtenu est une huile incolore bouillant à 65°-70° sous 16. mm.,  $d_4^{18}=1.293$ ;  $n_D^{18}=1,4628$  R.M. exp.=30,01; R. M. calc.=30.41.

**ANALYSE. — Dosage du chlore:**

Subst., 0.1487 gr.; AgCl, 0.2994 gr. — Tr.: Cl %, 49.8. —  
calc. pour C<sup>4</sup>H<sup>6</sup>OCl<sup>2</sup>: Cl %, 50.3.

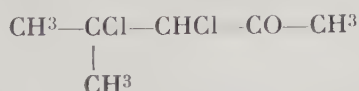
La substance, conservée dans un tube scellé brun, ne subit pas de décomposition. En faisant réagir goutte à goutte le méthylate de soude dans les mêmes conditions que pour la préparation des dialcoxy-aldéhydes sur le dérivé dichloré, nous observons une forte élévation de température avec précipitation de NaCl. Nous refroidissons alors extérieurement de façon à rester en dessous de 5°. Malgré cela, la majeure partie de la substance se résinifie et après séparation, le traitement ultérieur ne donne que quelques gouttes d'un distillat, qui présente un caractère fortement non saturé.

**B. — Dérivés de l'oxyde de mésityle** (méthyl-4 penténone-3-2)



Le produit que nous avons employé, provenait des Distilleries des Deux-Sèvres (Melle); à la distillation fractionnée, la majeure partie passe à 120°-130°, et c'est cette fraction que nous avons chloré.

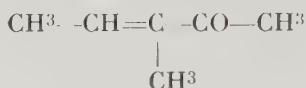
**Oxyde de mésithyle dichloré**  
(méthyl-4 dichlor-3-4 pentanone-2)



Nous préparons ce dérivé d'après le procédé de Pauly et Lieck (L. C.), en introduisant le chlore dans la cétone en solution alcoolique ou éthérée à froid. Dans certains essais nous avons changé le solvant, et employé le tétrachlorure de carbone (20 gr. de cétone dans 100cm<sup>3</sup> de tétrachlorure). Le rendement est de 65%. Le dérivé dichloré est relativement peu stable, et même en flacon brun scellé, se résinifie après quelques jours.

Par action d'alcoolate à froid (mode opératoire identique à celui décrit pour les dialcoxy-aldéhydes), nous constatons une forte résinification et les dosages de chlore et de méthoxyle, effectués sur les faibles quantités du produit de réaction qu'il est possible de séparer par distillation, montrent, qu'on a à faire à un mélange constitué en majeure partie par un monoéther avec de faibles quantités d'un dérivé monochloré (on y trouve en effet environ 20% de  $\text{OCH}_3$  contre 24,5%  $\text{OCH}_3$  calc. pour le monoéther et le chlore est présent en très faibles quantités). Ce distillat présente d'ailleurs un caractère fortement non saturé.

### C. — Dérivés de la Méthyl-3 penténone-2-3.



Nous avons préparé cette cétone d'après Colonge (1), par action d'acétaldéhyde sur la méthyléthylcétone; l'acétaldéhyde employé est un produit pur Poulenc. La méthyléthylcétone est le produit commercial provenant de la maison Lambiotte Frères; nous l'avons desséché sur le sulfate de sodium et le produit sec a été soumis à une distillation fractionnée avec une colonne de Widmer. Nous recueillons la fraction 77°—80°. 300 gr. de méthyléthylcétone sont additionnés de 12,5 cm<sup>3</sup> de potasse méthyl-alcoolique 3 n. et placés dans un ballon refroidi extérieurement et muni d'un agitateur mécanique. On ajoute goutte à goutte 60 gr. d'acétaldéhyde. On neutralise par l'acide oxalique et l'on filtre l'oxalate de potassium. Dans nos essais nous n'avons pas séparé l'alcool cétonique primairement formé, mais nous avons distillé directement le produit brut (après élimination par distillation de l'excès de méthyléthylcétone et d'alcool) avec de l'iode, pour le déshydrater; nous obtenons aussi la méthyl-3 penténone-3-2 bouillant à 137°—140°.

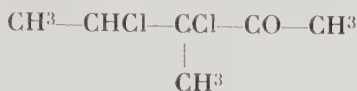
Par chloruration directe en milieu chloroformique et à froid (20 gr. cétone dans 100 cm<sup>3</sup> de chloroforme), nous constatons vers la fin un léger dégagement d'acide chlorhydrique. En effet, lors de la distillation fractionnée, nous séparons deux produits:

1.  $E^{13}=66$ ;
2.  $E^{13}=96^0-99^0$ .

---

1) Colonge, Bull. Soc. Chim., 1931, (IV), t. 49, p. 449.

Le premier est le dérivé dichloré de la cétone en question  
(méthyl-3 dichlor-3-4 pentanone-2)

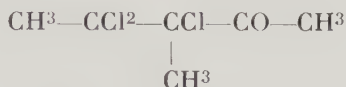


C'est une huile blanche, d'odeur camphrée.  $d_4^{19}=1.185$ ;  $n_D^{19}=1.4604$ . R.M. exp.=39.11; R.M. calc.=39.66.

ANALYSE. — Dosage de Cl:

- I. Subst., 0.1751 gr.; AgCl, 0.3013 gr. — Tr.: Cl %, 42.5.  
II. Subst., 0.1515 gr.; AgCl, 0.2603 gr. — Tr.: Cl %, 42.5.  
calc. pour  $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{OCl}^2$ : Cl %, 42.0.

La substance bouillant à  $96^\circ$ – $99^\circ$  (13 mm.) doit renfermer en plus des deux chlores fixés sur la double liaison, un chlore entré par substitution, ou selon l'autre possibilité, développée dans la partie théorique de ce travail. D'après ces deux hypothèses, la formule la plus probable de cette substance serait



Ce serait donc une méthyl-3 trichlor-3-4-4 pentanone-2.  
 $d_4^{19}=1.3035$ ,  $n_D^{19}=1.4803$ . R.M. exp.=44.53; R.M. calc.=44.36.

ANALYSE. — Dosage de Chlore:

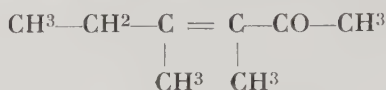
- I. Subst., 0.1822 gr.; AgCl, 0.3647 gr. — Tr.: Cl %, 49.5.  
II. Subst., 0.1111 gr.; AgCl, 0.2234 gr. — Tr.: Cl %, 49.8;  
calc. pour  $\text{C}^6\text{H}^9\text{OCl}^3$ : Cl %, 52.3.

La teneur trop faible en chlore provient sans doute de la présence d'une faible quantité de dérivé dichloré.

**Action du méthylate de soude sur le dérivé dichloré:** A froid, il n'y a presque pas d'action (mêmes conditions opératoires, que pour les autres cétones dichlorées), la quantité de chlorure de sodium précipitée est faible. On chauffe alors 2-3 heures au bain-marie. Mais par ce traitement, la majeure partie de produit est détruite et nous avons seulement comme distillat final quelques gouttes d'un liquide incolore qui renferme très peu de chlore, mais dont la teneur en méthoxyle est fortement inférieure au pourcentage calculé pour un diéther

(28.7 OCH<sup>3</sup>% trouvé contre 38.7 OCH<sup>3</sup>% calculé). On a sans doute obtenu un mélange de diéther, de dérivé monochloré et peut-être du monoéther non saturé, comme c'est le cas pour l'oxyde de mésithyle.

#### D. Dérivés de la Diméthyl-3-4 Hexènone-2-3



Nous la préparons d'après le procédé de Colonge (1), qui consiste à condenser la méthyléthylcétone sur elle-même avec le gaz chlorhydrique comme catalyseur; dans ce but on introduit dans 432 gr. de méthyléthylcétone, 143 gr. d'acide chlorhydrique sec en 3 heures, en maintenant la température au voisinage de 25°. La liqueur est abandonnée 48 heures à la température ambiante. On peut ensuite opérer de deux façons:

1° Séparer le dérivé monochloré formé intermédiairement CH<sup>3</sup>—CH<sup>2</sup>—CCl (CH<sup>3</sup>)—CH (CH<sup>3</sup>)—CO—CH<sup>3</sup>; on traite pour cela par 400 cm<sup>3</sup> d'eau lentement et en refroidissant; on décante, on dessèche sur chlorure de calcium et on rectifie; ce produit est ensuite soumis à une déchlorhydratation par chauffage avec une quantité calculée de soude alcoolique.

2° Effectuer directement la déchlorhydratation sur le produit brut, sans isolement préalable du dérivé monochloré. Nous avons opéré d'une et d'autre façon.

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \quad \text{CH}^3 \\ | \quad | \\ \text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CCl—CH—CO—CH}^3 \end{array}$$

Le dérivé monochloré CH<sup>3</sup>—CH<sup>2</sup>—CCl—CH—CO—CH<sup>3</sup> bout à 87° sous 25 mm. Il perd la presque totalité de son acide chlorhydrique sous action de la soude alcoolique déjà à froid et ce n'est que pour achever la réaction, qu'il faut chauffer 1 à 2 heures au bain-marie.

La cétone non saturée obtenue bout à 157°—160°.

**Chloruration de la cétone non saturé:** en milieu chloroformique (10 gr. cétone dans 100 cm<sup>3</sup> de solvant), et même au-dessous de —5°, nous avons résinification immédiate. En opérant avec les quantités de chlore calculées (en réalisant la préparation du chlore à partir du permanganate de potasse et

1) Colonge, Bull. Soc. Chim. 1931, (4), t. 49, p. 430.

l'acide chlorhydrique d'après Graebe (1),) et en milieu de tétrachlorure de carbone, la résinification est moins forte; mais on a néanmoins un dégagement d'acide chlorhydrique et pendant la distillation même sous le vide de la pompe à diffusion (1 mm.), le produit se décompose et se résinifie.

---

---

1) Graebe, Ber., 1902, t. 35, p. 43.

## Conclusions.

---

Dans le présent travail, nous avons considéré la série des aldéhydes non-saturés suivants: acroléïne, crotonaldéhyde, aldéhyde tiglique  $\alpha$ -méthyl  $\beta$ -éthylacroléïne,  $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -n. propylacroléïne, aldéhyde cinnamique, citronellal, et la série des cétones non-saturées suivantes: méthyl-vinylcétone, oxyde de mésityle, méthyl-3 penténone-3-2, diméthyl-3-4 hexénone-3-2.

A. — Nous avons tout d'abord cherché à préparer les dérivés dihalogénés correspondant à la saturation de la double liaison des aldéhydes et cétones par une molécule d'halogène et sommes arrivés aux conclusions suivantes:

1° Les aldéhydes  $\alpha$ - $\beta$ -dichlorés se forment sans difficulté et sans apparition de dérivé monochloré non saturé ou de produits de substitution: ils sont stables et de stabilité croissante dans la série: en particulier, le dichlor  $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -n. propylacroléïne présente une inertie toute spéciale vis-à-vis des réactifs courants du groupe —CHO.

2° Les aldéhydes  $\alpha$ - $\beta$ -dibromés sont beaucoup moins stables que les dérivés chlorés et celui de l' $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -n. propylacroléïne n'a pu être isolé à l'état de pureté.

3° Le dérivé dichloré de l'aldéhyde cinnamique a été obtenu à un état relatif de pureté, mais celui du citronellal n'a pu être isolé.

4° Les cétones  $\alpha$ - $\beta$ -dichlorées ont été préparées, mais sont de stabilité bien moindre que les aldéhydes  $\alpha$ - $\beta$ -dichlorés: leur formation s'accompagne souvent de réactions de substitution et de résinification.

B. — Nous avons préparé les acétals des aldéhydes  $\alpha$ - $\beta$ -dichlorés suivants: dichloracroléïne, dichlorcrotonaldéhyde, aldéhyde tiglique dichloré, dichlor- $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -n. propylacroléïne, en effectuant toujours l'acétalisation après la fixation de chlore;

cette acétalisation réussit, au mieux, en employant le méthanol à 1% d'acide chlorhydrique pour l'obtention des diméthylacétals et l'o. formiate d'éthyle pour l'obtention des diéthylacétals.

C. — Nous avons ensuite fait réagir les alcoolates sur les aldéhydes  $\alpha$ - $\beta$ -dichlorés précités et sur leurs acétals, et sommes arrivés aux conclusions suivantes:

1° L'orientation de la réaction est fonction de la nature du groupe fonctionnel, de la longueur de la chaîne carbonée et de la position des substituants sur cette chaîne, beaucoup plus que des conditions réactionnelles. En particulier, les faits ci-après ont été mis en évidence:

a) Les aldéhydes  $\alpha$ - $\beta$ -dichlorés non décomposées par les alcoolates ( $\alpha$ -méthyl  $\beta$ -éthylacroléine et  $\alpha$  éthyl  $\beta$ -n. propylacroléine dichlorés) donnent les dialcoxy-aldéhydes correspondants.

b) Les acétals d'aldéhydes  $\alpha$ - $\beta$ -dichlorés donnent les dérivés  $\alpha$ -monochlorés non saturés correspondants lorsque le carbone  $\alpha$  est porteur d'un hydrogène (acétals de dichloracroléine et de dichlorcrotonaldéhyde); par contre, ils sont d'une inertie presque complète vis-à-vis des alcoolates, lorsque le carbone  $\alpha$  n'est plus porteur d'hydrogène (acétals de l'aldéhyde tiglique et de l' $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -n. propylacroléine dichlorés).

c) Les cétones  $\alpha$ - $\beta$ -dichlorés donnent des résultats irréguliers, avec tendance à la formation de dérivés non saturés  $\alpha$  monochlorés ou  $\alpha$  mono-alcoylés.

d) Nous avons cherché à mettre ces résultats en parallèle avec ceux donnés par la littérature pour des cas analogues.

2° Le départ d'une molécule d'hydracide, avec formation d'un dérivé monohalogéné non saturé, est dû à l'activation d'un hydrogène  $\alpha$  par le groupe carbonyle voisin, même lorsque celui-ci est acétalisé.

Inversement, un halogène occupant cette même position  $\alpha$  n'est pas activé par le voisinage du carbonyle voisin acétalisé ou non.

Les deux atomes d'halogène du dichlor  $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -n. propylacroléine sont de labilité sensiblement identique.

D. — Les propriétés des dialcoxyaldéhydes obtenus par nous ont révélé une remarquable passivité du groupe CHO vis-à-vis de ses réactifs courants, à rapprocher de l'inertie signalée ci-avant pour le dichlor  $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -n. propylacroléine,

Cette inertie pourrait faire douter de la présence du groupe aldéhydique. Sans pouvoir apporter de preuve absolument décisive de cette présence, nous avons exposé les raisons qui militent en faveur de son admission et cherché à expliquer le fait de la passivité par un phénomène d'empêchement stérique.

L'introduction dans la molécule d'un aldéhyde non saturé, de deux groupes alcoyles en  $\alpha$ - $\beta$  apporte, au point de vue odeur, et quel que soit l'alcoyle considéré par nous, une note anisée nette et caractéristique, qui n'existait pas dans l'aldéhyde de départ.

---

# Substances nouvelles isolées et analysées au cours du présent travail.

|                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>1)</b> $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \diagdown \\ \text{C} - \text{CH} \\ \text{CH}^3 \diagup \quad   \\ \text{Br} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}^3 \\ \diagdown \text{OCH}^3 \end{array}$ | <p>A. — ACÉTALS</p> <p>diméthylacétal du brom-2 méthyl-2 propanal</p> <p><math>E^{13} = 54^0 - 55^0</math></p>    |
| <b>2)</b> $\text{CH}^3 - \text{CHCl} - \underset{\text{CH}^3}{\text{CCl}} - \text{CHO};$                                                                                                                       | <p>B. — DICHLORALDEHYDES</p> <p>méthyl-2 dichlor-2-3 butanal</p> <p><math>E^{12} = 52^0 - 53^0</math></p>         |
| <b>3)</b> $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CHCl} - \underset{\text{CH}^3}{\text{CCl}} - \text{CHO};$                                                                                                         | <p>méthyl-2 dichlor-2-3 pentanal</p> <p><math>E^{13} = 67^0</math></p>                                            |
| <b>4)</b> $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CHCl} - \underset{\text{C}^2\text{H}^5}{\text{CCl}} - \text{CHO};$                                                                                  | <p>éthyl-2 dichlor-2-3 hexanal</p> <p><math>E^{13} = 93^0 - 97^0</math></p>                                       |
| <b>5)</b> $\text{CH}^2\text{Cl} - \underset{\diagdown \text{OCH}^3}{\text{CHCl}} - \underset{\diagdown \text{OCH}^3}{\text{CH}}$                                                                               | <p>C. — DICHLORACETALS</p> <p>diméthylacétal du dichlor-2-3 propanal</p> <p><math>E^{13} = 78^0 - 82^0</math></p> |
| <b>6)</b> $\text{CH}^3 - \text{CHCl} - \text{CHCl} - \underset{\diagdown \text{OCH}^3}{\text{CH}} - \underset{\diagdown \text{OCH}^3}{\text{CH}}$                                                              | <p>diméthylacétal du dichlor-2-3 butanal</p> <p><math>E^{13} = 86^0 - 90^0</math></p>                             |

|     |                                                                                                                                                                                                                                    |                                                   |                         |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------|
| 7)  | $\begin{array}{c} \text{CH}^3 - \text{CHCl} - \text{CCl} - \text{CH} \\   \quad \quad \quad \diagdown \text{OCH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array}$                                                                                     | diméthylacétal du méthyl-2<br>dichlor-2-3 butanal | $E^{13} = 88^0$         |
| 8)  | $\begin{array}{c} \text{CH}^3 - \text{CHCl} - \text{CCl} - \text{CH} \\   \quad \quad \quad \diagdown \text{OC}^3\text{H}^5 \\ \text{CH}^3 \end{array}$                                                                            | diéthylacétal du méthyl-2<br>dichlor-2-3 butanal  | $E^{12} = 98^0 - 100^0$ |
| 9)  | $\begin{array}{c} \text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CHCl} - \text{CCl} \\   \quad \quad \quad \diagdown \text{OCH}^3 \quad \diagdown \text{OCH}^3 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$                               | diméthylacétal du éthyl-2<br>dichlor-2-3 hexanal  | $E^{13} = 118^0$        |
| 10) | $\begin{array}{c} \text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CHCl} - \text{CCl} - \text{CH} \\   \quad \quad \quad \diagdown \text{OC}^2\text{H}^5 \quad \diagdown \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$ | diéthylacétal du éthyl-2 dichlor-2-3 hexanal      | $E^{11} = 127^0$        |
| 11) | $\begin{array}{c} \text{CH}^2 = \text{CCl} - \text{CH} \\ \diagdown \text{OCH}^3 \quad \diagdown \text{OCH}^3 \end{array}$                                                                                                         | D. MONOCHLORACÉTALS non SATURÉS                   |                         |
| 12) | $\begin{array}{c} \text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CCl} - \text{CH} \\ \diagdown \text{OCH}^3 \quad \diagdown \text{OCH}^3 \end{array}$                                                                                             | diméthylacétal du chlor-2 propénal-2-1            | $E^{12} = 28^0$         |
|     |                                                                                                                                                                                                                                    | diméthylacétal du chlor-2 buténal-2-1             | $E^{13} = 58^0$         |

# E. DIALCOXY - ALDÉHYDES

|                                                                                                                                                                               |                                     |                               |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| <b>13)</b> $\text{C}^3\text{H}^5 - \text{CH} - \text{C} - \text{CHO};$<br>$\text{OCH}^3 \quad \text{OCH}^3$                                                                   | méthyl-1 diméthoxy-2-3 pentanal     | $\text{E}^{12} = 67^0$        |
| <b>14)</b> $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{CH} - \text{C} - \text{CHO};$<br>$\text{OC}^2\text{H}^5 \quad \text{OC}^2\text{H}^5$                                                 | méthyl-2 diéthoxy-2-3 pentanal      | $\text{E}^{12} = 81^0$        |
| <b>15)</b> $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{CH} - \text{C} - \text{CHO};$<br>$\text{O} - \text{CH}^2 - \text{C}^2\text{H}^5 \quad \text{O} - \text{CH}^2 - \text{C}^2\text{H}^5$ | méthyl-2 di n. propoxy-2-3 pentanal | $\text{E}^{12} = 104^0$       |
| <b>16)</b> $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH} - \text{C} - \text{CHO};$<br>$\text{OCH}^3 \quad \text{OCH}^3$                                                     | éthyl-2 diméthoxy-2-3 hexanal       | $\text{E}^{13} = 87^0$        |
| <b>17)</b> $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH} - \text{C} - \text{CHO};$<br>$\text{OC}^2\text{H}^5 \quad \text{OC}^2\text{H}^5$                                   | éthyl-2 diéthoxy-2-3 hexanal        | $\text{E}^{14} = 87^0 - 88^0$ |

|                                                                                                                                                                                                    |                                                      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| <p>18) <math>\text{C}^2\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH} - \overset{\text{C}^2\text{H}^5}{\underset{\text{O}-\text{CH}^2}{\text{C}}} - \text{CHO}</math>; éthyl-2 di n. propoxy-2-3 hexanal</p> | E <sup>3</sup> = 97 <sup>0</sup>                     |
| <p>F. CÉTONNES CHLORÉES</p>                                                                                                                                                                        |                                                      |
| <p>19) <math>\text{CH}^3 - \text{CHCl} - \underset{\text{CH}^3}{\text{CCl}} - \text{CO} - \text{CH}^3</math>; méthyl-3 dichlor-3-4 pentanone-2</p>                                                 | E <sup>13</sup> = 66 <sup>0</sup>                    |
| <p>20) <math>\text{CH}^3 - \text{CCl}^2 - \underset{\text{CH}^3}{\text{CCl}} - \text{CO} - \text{CH}^3</math>; (?) méthyl-3 trichlor-3-4-4 pentanone-2 (?)</p>                                     | E <sup>13</sup> = 96 <sup>0</sup> - 99 <sup>0</sup>  |
| <p>G. ACIDES</p>                                                                                                                                                                                   |                                                      |
| <p>21) <math>\text{C}^2\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \underset{\text{C}^2\text{H}^5}{\text{C}} - \text{COOH}</math>; éthyl-2 hexénoïque-2-1</p>                                           | E <sup>3</sup> = 107 <sup>0</sup> - 108 <sup>0</sup> |
| <p>22) <math>\text{C}^2\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CHCl} - \underset{\text{C}^2\text{H}^5}{\text{CCl}} - \text{COOH}</math>; éthyl-2 dichlor-2-3 hexanoïque</p>                               | E <sup>4</sup> = 134 <sup>0</sup>                    |

## DEUXIÈME THÈSE

---

Propositions données par la Faculté

# Indice de réfraction des liquides Réfraction moléculaire.

Vue et approuvé :

*Paris, le 22 Octobre 1934.*

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris

S. CHARLÉTY

# Table des Matières

---

|                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Introduction . . . . .                                                                                                                    | 7  |
| Historique . . . . .                                                                                                                      | 10 |
| PARTIE THÉORIQUE                                                                                                                          |    |
| Première Partie — Préparation des dérivés dialcoxycarbonylés . . . . .                                                                    | 13 |
| Chapitre I. — Obtention des dérivés carbonylés non saturés . . . . .                                                                      | 14 |
| Chapitre II. — Addition d'halogènes à la double liaison de ces dérivés, et éventuellement, transformation en dihalogéno-acétals . . . . . | 16 |
| Chapitre III. — Action des alcalis alcooliques sur les dérivés dihalogénés, en position voisine, ainsi obtenus . . . . .                  | 21 |
| Deuxième Partie — Propriétés des dialcoxy-aldéhydes . . . . .                                                                             | 34 |
| <hr/>                                                                                                                                     |    |
| PARTIE EXPÉRIMENTALE . . . . .                                                                                                            | 41 |
| Première partie — Dérivés aldéhydiques . . . . .                                                                                          | 42 |
| Chapitre I. — Dérivés de l'acroléine . . . . .                                                                                            | 42 |
| Chapitre II. — Dérivés du crotonaldéhyde . . . . .                                                                                        | 45 |
| Chapitre III. — Dérivés de l'aldéhyde tiglique . . . . .                                                                                  | 47 |
| Chapitre IV. — Dérivés de l' $\alpha$ -méthyl $\beta$ -éthylacroléine . . . . .                                                           | 50 |
| Chapitre V. — Dérivés de l' $\alpha$ -éthyl $\beta$ -propyl acroléine . . . . .                                                           | 56 |
| Chapitre VI. — Préparation des produits divers en connexion avec les précédents . . . . .                                                 | 69 |
| Deuxième Partie — Dérivés cétoniques . . . . .                                                                                            | 72 |
| Conclusions . . . . .                                                                                                                     | 78 |
| Table des substances nouvelles isolées et analysées au cours du présent travail . . . . .                                                 | 81 |

---







